

Berechnung des zweiten osmotischen Virialkoeffizienten verdünnter wässriger Lösungen mittels molekulardynamischer Simulation

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Rostock



Vorgelegt von
Elias Reiter,
geb. am 24.08.1987
in Güstrow
aus Rostock
Rostock, 12.04.2019



Dieses Werk ist lizenziert unter einer
Creative Commons Namensnennung - Nicht kommerziell - Keine Bearbeitungen 4.0
International Lizenz.

Gutachter:

Prof. Dr. Ralf Ludwig
Universität Rostock, Institut für Chemie
Abteilung Physikalische Chemie

Prof. Dr. Dominik Horinek
Universität Regensburg, Fakultät für Chemie und Pharmazie
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie

Datum der Verteidigung:

02.07.2019

*Nein, Sie werden in diesem Buch nicht die absolute Wahrheit finden,
sondern eine Geschichte von hoher Wahrscheinlichkeit,
die vorläufige Essenz weltweiten Forschens.*

Frank Schätzing¹

¹Frank Schätzing. *Nachrichten aus einem unbekannten Universum: Eine Zeitreise durch die Meere*. Ill. Ausg., 1. Aufl. Köln: Kiepenheuer & Witsch, 2010, S. 15.

Inhaltsverzeichnis

1. Zielsetzung dieser Arbeit	1
2. Wasser	2
2.1. Wässrige Lösungen	3
2.2. Der osmotische Druck	5
2.3. Cosolventien	6
3. Molekulardynamische Simulation	7
3.1. Berechnung der wirkenden Kräfte	9
3.2. Die Simulationsbox	14
3.3. Kraftfelder	16
3.3.1. Wassermodelle	16
3.3.2. Weitere Kraftfelder	20
3.4. Paarverteilungsfunktion	21
3.5. Kontrolle der Temperatur und des Drucks	22
4. Der zweite Virialkoeffizient des osmotischen Drucks	25
4.1. Osmose und der osmotische Druck	25
4.2. Die Kirkwood-Buff-Theorie	28
5. Durchführung der molekulardynamischen Simulation	33
5.1. Verwendete Kraftfelder	34
5.2. Verwendete Teilchenzahlen	36
6. Berechnung des zweiten osmotischen Virialkoeffizienten	39
7. Temperaturabhängigkeit des zweiten osmotischen Virialkoeffizienten	46
7.1. Struktur der Solvathülle	51
7.2. Das Cavitypotenzial	56

8. Wassermodelle im Vergleich	58
8.1. Temperaturabhängigkeiten	58
8.2. Struktur der Solvathülle	64
9. Druckabhängigkeit des zweiten osmotischen Virialkoeffizienten	66
9.1. Methan in TIP4P/2005-Wasser	66
9.2. Verschiedene Wassermodelle im Vergleich	69
9.2.1. Berechnete Werte im Vergleich	70
9.2.2. Struktur der Wasserumgebung	73
9.2.3. Teilbereiche des zweiten osmotischen Virialkoeffizienten	75
10. Verschiedene Solute im Vergleich	79
10.1. Einzentransolute	79
10.1.1. Berechnete Werte im Vergleich	81
10.1.2. Struktur der Wasserumgebung	84
10.2. Komplexere Kosolventien	86
10.2.1. Berechnete Werte im Vergleich	88
10.2.2. Struktur der Wasserumgebung	93
11. Zusammenfassung	98
A. Anhang	I
B. Programm zur Berechnung	XXI
Literaturverzeichnis	XL

Abkürzungsverzeichnis

B	- Zweiter osmotischer Virialkoeffizient in $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
CPU	- Central processing unit
ε	- LENNARD-JONES-Parameter (Potenzialtiefe)
GPU	- Graphics processing unit
k_B	- BOLTZMANNkonstante
LJ	- LENNARD-JONES
m	- Masse in atomaren Masseneinheiten $(1,660538921(73) \cdot 10^{-27} \text{ kg})$
μ	- Chemisches Potenzial
MD	- Molekulardynamische Simulation
N	- Teilchenanzahl
p	- Druck in bar
Π	- Osmotischer Druck
q	- Ladung in Elementarladungen $(1,602176565(35) \cdot 10^{-19} \text{ C})$
r	- Abstand in nm
R	- Allgemeine Gaskonstante $(8\,3144621(75) \cdot 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$
σ	- LENNARD-JONES-Parameter (Stoßdurchmesser)
SPC	- <i>Single Point Charge</i> (Wassermodell)
SPC/E	- <i>Extended Single Point Charge</i> (Wassermodell)
t	- Zeit in ps
T	- Temperatur in K
TIP x P	- <i>Transferable Intermolecular Potential with x Points</i> (Familie von Wassermodellen)
TMAO	- Trimethylaminoxid
v	- Mikroskopisches Volumen
V_m	- Molares Volumen

1. Zielsetzung dieser Arbeit

In dieser Arbeit soll der zweite Virialkoeffizient des osmotischen Drucks für hydrophobe Teilchen und einfacher Solute in verdünnter wässriger Lösung berechnet werden. Grundlage für die Berechnung sollen Daten sein, die mit der Methode der molekulardynamischen Simulation erhalten werden. Auf diese Weise soll die Wechselwirkung gelöster Teilchen untereinander und der Einfluss des Wassers auf diese näher ausführlich ermittelt werden. Am Beispiel des Methans soll so der Einfluss des gewählten Wassermodells auf das Temperatur- und Druckverhalten der Methan-Methan-Wechselwirkungen untersucht werden.

Weiterhin soll diese Methode verwendet werden, um die zweiten osmotischen Virialkoeffizienten verschiedener einfacher, hydrophober Teilchen und einer Auswahl von Kosolventien in wässriger Lösung zu berechnen. Für diese Systeme können dann die Wechselwirkungen zwischen den gelösten Stoffen und das sie umgebende Wasser bestimmt werden.

2. Wasser

Wasser gilt als die Basis des Lebens, wie wir es kennen. Es bedeckt den Großteil der Erdoberfläche und dient als wichtigster Transportweg. Wasser wird zur Reinigung verwendet und ist ein grundlegendes Nahrungsmittel für Pflanzen, Tiere und Menschen. Wasser ist die einzige natürliche Substanz, die auf der Erde flüssig, fest und gasförmig vorkommt und der einzige anorganische Stoff, der bei Raumtemperatur im flüssigen Aggregatzustand vorliegt.^[2] Da es eines der häufigsten vorkommenden Stoffe ist, benutzen viele biologische und chemische Prozesse Wasser als Reagenz oder Lösungsmittel.

Wasser gilt als eine der am besten untersuchten Substanzen und viele Bücher (zum Beispiel *Water. A comprehensive treatise*, F. Franks (1972)^[3] und *Water: A Matrix of Life*, F. Franks (2007)^[2] oder die populärwissenschaftlichen Bücher *H₂O. A biography of water.*, P. Ball (2004)^[4] und *Nachrichten aus einem unbekannten Universum*, F. Schätzing (2010)^[1]) und Aufsätze (z.B. Referenzen [5–7]) beschäftigen sich mit dem Thema Wasser. Obwohl es so gut untersucht ist und aus einem so einfachen Molekül mit einem Sauerstoff- und zwei Wasserstoffatomen besteht (siehe Abbildung 2.1), ist es ein sehr komplexer Stoff, der noch nicht vollständig verstanden ist.

Wasser verhält sich in vielerlei Hinsicht anders als vergleichbare Moleküle, was bekannt ist unter dem Begriff der Anomalien des Wassers.^[8] Neben der wohl bekanntesten Anomalie, dass die Dichte bei 3,978 °C ein Maximum von $\rho = 0,999\,975\text{ g cm}^{-3}$ ^[9] hat, sind 73 weitere Anomalien bekannt.^[10] Viele dieser Anomalien haben ihre Ursache in dem starken Wasserstoffbrückennetzwerk, das Wasser zu bilden in der Lage ist.^[11]

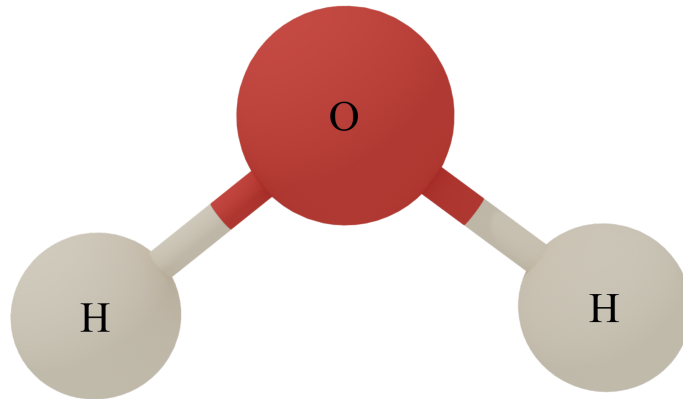


Abbildung 2.1.: Wasser, bestehend aus einem Sauerstoffatom (rot) und zwei Wasserstoffatomen (weiß).

2.1. Wässrige Lösungen

Wasser hat durch das Wasserstoffbrückennetzwerk die Fähigkeit eine stark geordnete Solvathülle um gelöste Teilchen zu bilden. Dabei können Räume für gelöste Teilchen geschaffen werden und gleichzeitig wird das Wasserstoffbrückennetzwerk weitgehend intakt gelassen. Kleine hydrophobe Moleküle können so effektiv gelöst werden, obwohl die Wechselwirkung zu den Wassermolekülen repulsiv ist. Dieses Lösungsverhalten von unpolaren Teilchen, die in Wasser gelöst sind, wird als *hydrophobe Solvation* bezeichnet.^[3,12–14]

Da diese Systeme aufgrund der geringen Löslichkeit der Solvenzien experimentell schwierig zu untersuchen sind, beschäftigt sich eine Reihe von Arbeiten mit der Methode der molekulardynamischen Simulation (MD).^[15–35] Bei der Untersuchung von Lösungen hydrophober Stoffe in Wasser mit der MD ist auffällig, dass die Wassermoleküle um das gelöste Teilchen Merkmale einer Struktur annehmen, wie sie auch für Eis oder Gashydrate typisch ist, was dazu führt, dass die Entropie und Enthalpie des Solvatwassers verringert sind.^[36,37]

Solch ein *hydrophober Effekt* ist auch dafür verantwortlich, dass sich hydrophobe Stoffe wenig in Wasser lösen und dazu neigen zu aggregieren und Clathratstrukturen wie zum Beispiel Methanhydrat gebildet werden können. Außerdem wird dem hydrophoben Effekt eine tragende Rolle in der Faltung von Proteinen,^[38–42] bei der Organisation von Biomembranen und bei der molekularen Erkennung zugeschrieben. Besonders für Prozesse, die in der Biologie eine Rolle spielen, ist jedoch der genaue Betrag des *hydrophoben Effekts* umstritten. So betont etwa A. Ben-Naim, dass der hydrophobe Effekt für die Proteinfaltung oft überschätzt wurde.^[43] Trotzdem muss

man zu dem Schluss kommen, dass er eine wichtige Rolle in vielen Prozessen in wässrigen Lösungen spielt.

Methan, als Beispiel für ein einfaches hydrophobes Teilchen, ist gelöst in Wasser, von großem Interesse. Dieses Gas war, nach aktuellem Erkenntnisstand, schon Bestandteil der frühen Erdatmosphäre und war somit an der Bildung vieler organischer Substanzen beteiligt.^[2] Auch heute kommt es noch in geringen Mengen in der Atmosphäre vor und trägt zum Treibhauseffekt bei. Da es dabei in Kontakt mit der Wasseroberfläche ist, gibt es ein Gleichgewicht mit dem im Wasser gelösten Methan. Weil dieses temperaturabhängig ist, führt eine Erderwärmung zu mehr Methan in der Atmosphäre, wo es den Treibhauseffekt verstärkt.

Ein großer Teil des Methans, der vermutlich sogar den dominanten Teil der fossilen Brennstoffe darstellt, liegt in Lagerstätten am Meeresboden und unter polarem Eis in Form von Methanhydrat.^[44,45] Diese feste, eisartige Struktur ist eine Einschlussverbindung von Methan in Wasser, die sich unter hohem Druck bei niedrigen Temperaturen bildet. Da solche Bedingungen auch bei Gasleitungen für Erdgas und bei manchen industriellen Prozessen gegeben sind, wenn dort Feuchtigkeit vorhanden ist, kann es auch dort zur Bildung von Methanhydraten kommen. Das kann durch die daraus resultierende Verengung oder Verstopfung der Leitungen fatale Folgen haben. Daher ist es von kommerziellem Interesse die Wechselwirkung von Methan mit Wasser genauer zu verstehen.

2.2. Der osmotische Druck

Der Begriff *Osmose* beschreibt einen Prozess, der zum Beispiel bei Zellen zu beobachten ist, wenn Wassermoleküle durch die Zellmembran diffundieren. Dabei muss die Membran die besondere Eigenschaft haben, dass sie die Lösungsmittelmoleküle durch kleine Poren hindurch lässt, die aber für die gelösten Teilchen undurchlässig sind.

Ist der Druck auf beiden Seiten der Zellmembran gleich groß, die Konzentration der gelösten Stoffe aber unterschiedlich, so diffundiert das Lösungsmittel auf die Seite mit der höheren Konzentration an gelösten Teilchen. Dadurch entsteht scheinbar ein Ungleichgewicht, da sich dann der Druck auf dieser Seite der Membran erhöht. Dies ist ein wichtiger Effekt, der in tierischen und pflanzlichen Zellen dazu führt, dass die Zelle stabil bleibt und eine lebenswichtige Menge an Wasser behält. Andererseits würde die Wassermenge in der Zelle immer weiter steigen und diese zum Zerplatzen bringen, wenn diesem osmotischen Stress nicht entgegengewirkt wird.

Organismen haben verschiedene Herangehensweisen an diese Herausforderung: Manche Tiere, wie etwa Salzwasserfische, leben isoosmotisch, was bedeutet, dass die gelösten Stoffe im Inneren des Tieres die gleiche Konzentration haben wie das Salzwasser, das sie umgibt. Die meisten Lebewesen leben aber in Umgebungen, in denen das nicht gegeben ist. Sie brauchen Mechanismen zur Anpassung des osmotischen Drucks im Inneren der Zelle, die unter dem Begriff der Osmoregulation zusammengefasst werden. Unter anderem werden Kanäle in der Zellwand geöffnet oder geschlossen und Vakuolen fungieren als Lenzpumpe, um die Wasser- und Ionenkonzentration in der Zelle und um die Zelle herum anzupassen oder das Gleichgewicht zwischen Mono- und Polysacchariden wird verändert, um die Konzentration der gelösten Stoffe zu kontrollieren. Pflanzliche Zellen haben zudem statt einer dünnen Zellmembran eine feste Zellwand, die einem hohen Druck standhalten kann. Dazu können Tiere und Menschen auch durch Schweiß- und Harnbildung die Zusammensetzung der Körperflüssigkeiten und damit auch die Flüssigkeit, die die Zellen umgibt, beeinflussen. Viele Tiere besitzen mit der Niere sogar ein Organ, das auf diese Aufgabe spezialisiert ist.^[46]

2.3. Cosolventien

Viele Untersuchungen beschäftigen sich mit der Stabilität der Tertiärstruktur von Proteinen. Dabei wird immer wieder der Einfluss des *hydrophoben Effekts* und damit auch der Einfluss von Cosolventien diskutiert, also Zusatzstoffen, die das Verhalten des Lösungsmittels beeinflussen. Dies sind kleine Moleküle, die eine Denaturierung von Proteinen fördern oder ihr entgegenwirken können. Zwei solcher Moleküle, sollen in dieser Arbeit näher betrachtet werden. Zum einen handelt es sich hierbei um Harnstoff (Abbildung 2.2 (a)), als Vertreter der Moleküle, die die Struktur der Proteine destabilisieren, also eine Denaturierung fördern. Zum anderen soll Trimethylaminoxid (TMAO, Abbildung 2.2 (b)) untersucht werden, das als "Gegenspieler" des Harnstoffs bezeichnet wird^[47–49] und zur Gruppe der Osmolyte zählt, aufgrund der Eigenschaft dem osmotischen Stress in einer Zelle und so der Denaturierung entgegenzuwirken.^[50–52]

Auf molekularer Ebene sind die Gründe dafür, dass diese Osmolyte die Proteinfaltung beeinflussen nur wenig verstanden.^[53–60] Die bisherigen Arbeiten weisen aber darauf hin, dass der Mechanismus nicht nur auf einer direkten Bindung des Cosolvens an das Protein geschieht, sondern auch die Beeinflussung durch das Wasserstoffbrückennetzwerke des Lösungsmittels eine Rolle spielt.^[3]

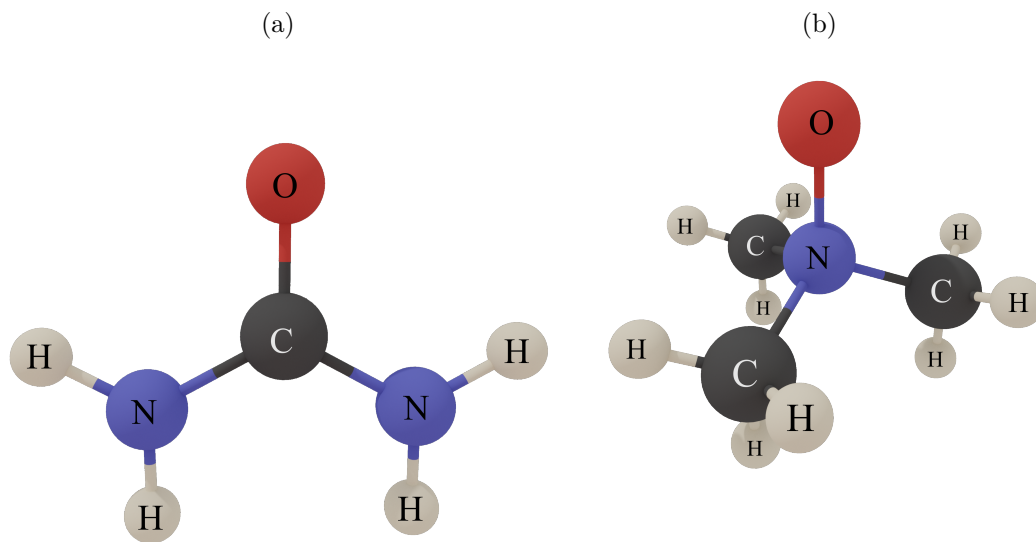


Abbildung 2.2.: Harnstoff (a) und Trimethylaminoxid (b), bestehend aus Sauerstoffatom (rot), Kohlenstoffatom (grau), Stickstoffatomen (blau) und Wasserstoffatomen (weiß).

3. Molekulardynamische Simulation

In den letzten Jahrzehnten wurden die Computer stetig weiterentwickelt und die Rechenleistung ist exponentiell angewachsen (siehe Abbildung 3.1). Diese Entwicklung wird in den verschiedensten Bereichen genutzt, um Forschung voranzubringen und auch auf dem Gebiet der Chemie kann es genutzt werden, um chemische Prozesse auf unterschiedlichen Größenordnungen zu verstehen.

Ein Bereich, der von der ständig wachsenden Rechenleistung profitiert, ist die Beschreibung molekularer Prozesse mittels molekulardynamischer Simulation. Bei dieser Methode wird die Bewegung von Teilchen wie Molekülen oder Atomen anhand der Gesetze der klassischen Mechanik berechnet. Dabei werden die Positionen und Geschwindigkeiten der betrachteten Teilchen für sehr kurze aufeinander folgende Schritte berechnet. Das erlaubt eine zeitabhängige Betrachtung der Teilchenbewegung und liefert Informationen über die Dynamik des betrachteten Systems. Aus diesem Grund eignet sich die Methode besonders, um Flüssigkeiten im molekularen Maßstab zu simulieren.

In ihren Anfängen vor mehr als einem halben Jahrhundert wurden mit dieser Technik zunächst einfache Mehrteilchensysteme berechnet,^[62–65] wobei die Teilchen mit Hilfe von *Harte-Kugel-Wechselwirkungen* dargestellt wurden. Erst einige Jahre später erlaubten es schnellere Computer realistische, flüssige Systeme wie etwa ein Argon-Fluid^[66] zu simulieren, bei dem komplexere Wechselwirkungsmodelle benutzt werden konnten. Mit der Weiterentwicklung von Computern wurde die Anzahl simulierbarer Teilchen immer größer und die Wechselwirkungsmodelle wurden komplexer. Damit wurde es sogar möglich ganze Proteine und DNA-Fragmente zu simulieren.^[67] Auch die Anzahl der simulierten Zeitschritte konnte erhöht werden, was es möglich macht Prozesse zu erforschen, die langsamer ablaufen.

Zu Beginn einer Simulation steht eine Anfangskonfiguration, ein System von Molekülen, deren Anordnung entweder einer Kristallstruktur nachempfunden oder durch Translation und Rotation zufällig gewählt ist. Jedes der Moleküle kann dabei

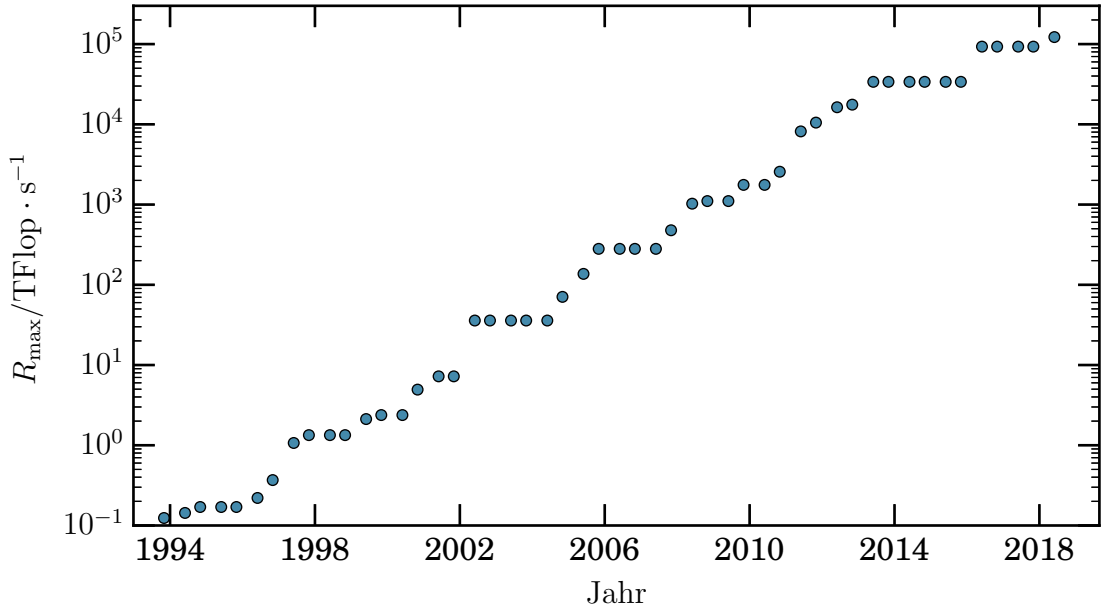


Abbildung 3.1.: Rechengeschwindigkeit R_{\max} in $\text{Tflop} \cdot \text{s}^{-1}$ (10^{12} Fließkommaoperationen pro Sekunde) der ersten Plätze der *TOP500*-Liste, welche seit 1994 zweimal jährlich die 500 schnellsten Supercomputer vorstellt.^[61]

aus mehreren Wechselwirkungszentren i bestehen, die jeweils Anfangskoordinaten \vec{r}_i haben und außerdem eine Anfangsgeschwindigkeit \vec{v}_i erhalten. Die mittlere Anfangsgeschwindigkeit $\langle |\vec{v}_i| \rangle$ wird so gewählt, dass das System die gewünschte Temperatur T beschreibt. Diese kann in einem System mit N Teilchen im dreidimensionalen Raum mit Hilfe der Massen m_i und der Zahl der fixierten Freiheitsgrade F berechnet werden:

$$T = \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2}{k_B (3N - F)}. \quad (3.1)$$

3.1. Berechnung der wirkenden Kräfte

Nachdem die Startparameter aller Wechselwirkungszentren im System bekannt sind, kann damit begonnen werden die Kräfte zu berechnen. Die auf ein betrachtetes Zentrum i wirkende Kraft \vec{F}_i entspricht der Summe aller auf dieses Zentrum durch andere Wechselwirkungszentren j bewirkten Kräfte \vec{F}_{ij}

$$\vec{F}_i = \sum_{j \neq i} \vec{F}_{ij} \quad (3.2)$$

Diese Kräfte können mithilfe der anliegenden Potenziale V_{ij} berechnet werden:

$$\vec{F}_i = \sum_{j \neq i} -\nabla_i V_{ij} \quad (3.3)$$

$$= -\nabla_i V \quad (3.4)$$

Da in der Simulation für gewöhnlich sehr viele Wechselwirkungszentren vorhanden sind, die potenziell miteinander wechselwirken, müssen einige Vereinfachungen eingeführt werden. Eine wesentliche Vereinfachung kann gemacht werden, weil Wechselwirkungen, an denen mehr als zwei Teilchen beteiligt sind, häufig vernachlässigt werden können. Diese benötigen viel Rechenkapazität, haben dabei aber einen geringen Anteil an den insgesamt wirkenden Kräften. Darum wird ein sogenanntes effektives Paarpotenzial $V_{ij}(r_{ij})$ verwendet, mit welchem man nur Wechselwirkungen zwischen zwei Zentren i und j mit dem Betrag des Abstands r_{ij} berechnet, das jedoch so angepasst ist, dass auch die Dreikörperwechselwirkungen in gemittelter Form Berücksichtigung finden.

Im Rahmen der Näherung von Paarwechselwirkungen muss nach der dritten NEWTONschen Bewegungsgleichung von zwei wechselwirkenden Zentren nur die Kraft berechnet werden, die zwischen beiden wirkt, da die Reaktion genauso groß ist wie die bewirkende Aktion.

$$\vec{F}_{ij} = -\vec{F}_{ji} \quad (3.5)$$

Dann wird ein Radius r_c eingeführt, der die maximale Entfernung eines Zentrums angibt, für die eine Wechselwirkung berücksichtigt wird. Das ist sinnvoll, weil mit zu-

nehmendem Abstand die Stärke der Wechselwirkungen kleiner wird, jedoch die Zahl der Wechselwirkungszentren und damit auch die Anzahl der Berechnungen proportional zum Quadrat des Abstandes steigt. Dabei muss aber darauf geachtet werden, dass dieser Radius nicht zu klein gewählt ist, damit relevante Wechselwirkungen adäquat berücksichtigt werden.

In modernen Programmen zur molekulardynamischen Simulation wird die Rechenzeit auch durch weitere komplexe Annahmen optimiert, auf die unter anderem die Referenzen [68–70] genauer eingehen, worauf in diesem Rahmen aber verzichtet wird.

Das effektive Paarpotenzial $V_{ij}(r_{ij})$ setzt sich aus verschiedenen Wechselwirkungen zusammen, wobei die intermolekularen Wechselwirkungen auf die COULOMB- und LENNARD-JONES-Wechselwirkungen beschränkt werden. Erstere berücksichtigen die wirkenden Kräfte aufgrund von Ladungen, während letztere alle weiteren Wechselwirkungen zusammenfassen. Das Potenzial V^C der Wechselwirkungen aufgrund von elektrischen Ladungen wird durch das COULOMBSche Gesetz gegeben und wird mit der Gleichung

$$V^C(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (3.6)$$

und in Abbildung 3.3 dargestellt. Der Vorfaktor ϵ_0 ist die dielektrische Konstante und q_i und q_j bezeichnen die Partiaalladungen der wechselwirkenden Teilchen. Das COULOMB-Potenzial ist umgekehrt proportional zum Betrag des Abstands r_{ij} der Partiaalladungen.

Das LENNARD-JONES-Potenzial V^{LJ} kombiniert sowohl dispersive als auch repulsive Wechselwirkungen. So beinhaltet es einen attraktiven und einen repulsiven Term, welche die Wechselwirkungen zwischen Atomen möglichst gut beschreiben sollen.

$$V^{LJ}(r_{ij}) = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N 4\epsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) \quad (3.7)$$

Dieses Potenzial ist, wie auch das COULOMB-Potenzial, vom Abstand r_{ij} der beiden Teilchen i und j abhängig. Die Parameter σ_{ij} und ϵ_{ij} sind kombinierte Parameter, die sich nach den LORENTZ-BERTHELOT-Mischungsregeln

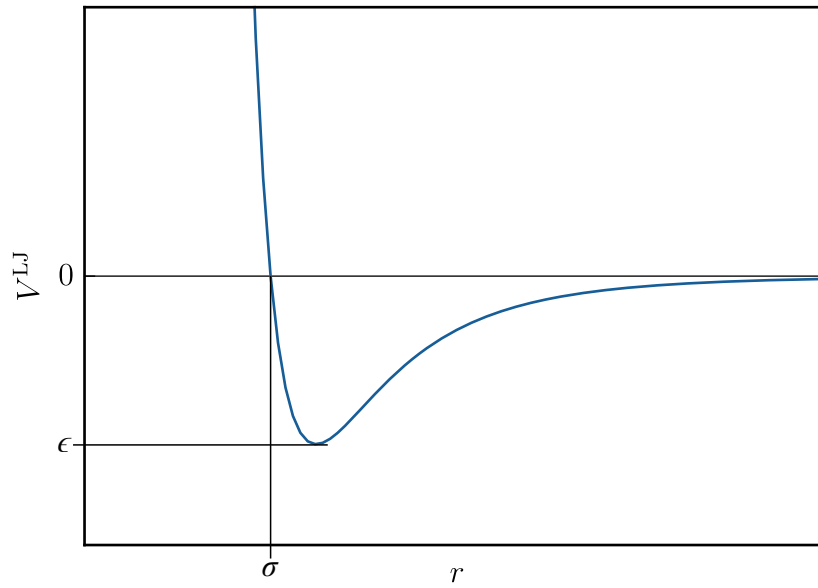


Abbildung 3.2.: Darstellung eines LENNARD-JONES-Potenzials

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j) \quad (3.8)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad (3.9)$$

aus den Parametern σ_i und σ_j beziehungsweise ϵ_i und ϵ_j der einzelnen Komponenten bilden lassen. Aus diesen Beziehungen geht auch hervor, dass die Parameter der einzelnen Komponenten bei Wechselwirkungen zweier gleicher Teilchen verwendet werden.

Innerhalb eines Moleküls spielen neben den COULOMB- und LENNARD-JONES-Wechselwirkungen auch die bindenden Wechselwirkungen eine Rolle. Die dafür verwendeten Potenziale setzen sich zusammen aus Bindungspotenzial V^{B} , Winkelpotenzial V^{W} und Diederpotenzial V^{D} . Für die Bindung kann ein harmonisches Potenzial verwendet werden, das durch eine Kraftkonstante k_{ij}^{B} und die Gleichgewichts-Bindungslänge r_{ij}^0 beschrieben wird.

$$V^{\text{B}}(r_{ij}) = \frac{1}{2}k_{ij}^{\text{B}}(r_{ij} - r_{ij}^0)^2 \quad (3.10)$$

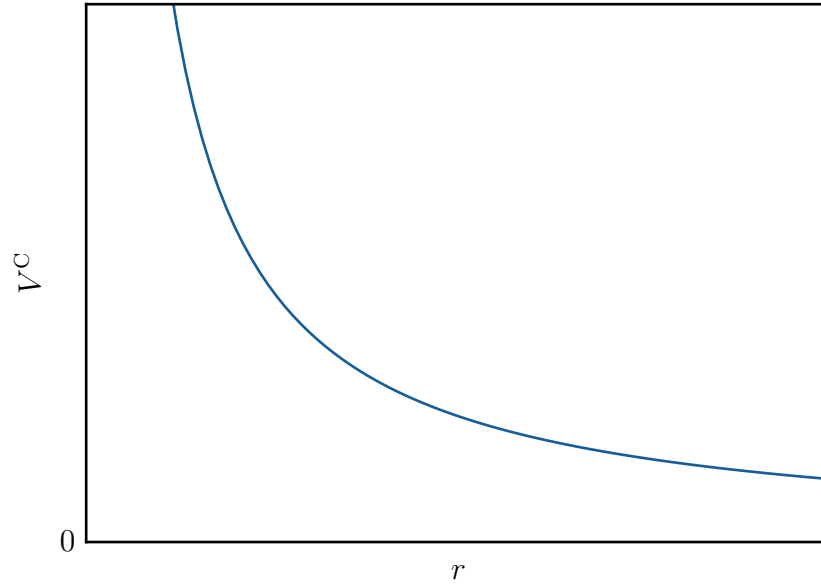


Abbildung 3.3.: Darstellung eines COULOMB-Potenzials

Liegen mindestens drei Teilchen im Molekül vor, wird der Winkel ϕ zwischen je drei Teilchen i , j und k durch das Winkelpotenzial berücksichtigt. Auch dieses benötigt eine Kraftkonstante k_{ijk}^W und einen Gleichgewichts-Bindungswinkel ϕ_{ijk}^0 .

$$V^W(\phi_{ijk}) = \frac{1}{2} k_{ijk}^W (\phi_{ijk} - \phi_{ijk}^0)^2 \quad (3.11)$$

In manchen Fällen, bei Molekülen mit mehr als drei Teilchen, kommen auch Diederwinkel ψ_{ijkl} zwischen vier Teilchen i , j , k und l vor, die durch ein Diederpotenzial berücksichtigt werden.

$$V^D(\psi_{ijkl}) = k_{ijkl}^D (1 + \cos(n\psi_{ijkl} - \psi_{ijkl}^0)) \quad (3.12)$$

Die Stärke des Diederpotenzials wird durch die Kraftkonstante k_{ijkl}^D bestimmt.

Die Summe der jeweils relevanten Potenziale ergibt das Potenzial, aus dem die Kraft berechnet wird, die auf das jeweilige Teilchen wirkt. Aus diesen Kräften kann die weitere Bewegung der Teilchen ermittelt werden. Dies geschieht durch die Integration von NEWTONS Bewegungsgleichung.

$$m_i \frac{\partial^2 \vec{r}_i}{\partial t^2} = \vec{F}_i \quad (3.13)$$

Daraus erhält man die Positionen der Teilchen zu einem Zeitpunkt $t + \Delta t$ aus den berechneten Kräften zum Zeitpunkt t . Mit Hilfe des VERLET-Algorithmus^[71] kann diese Berechnung sehr effizient bewerkstelligt werden. Dieser Algorithmus basiert auf einer TAYLOR-Reihenentwicklung, bei der die Glieder ab einer Zeitabhängigkeit von Δt^4 abgeschnitten werden.

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \Delta t \cdot \vec{v}_i \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) \quad (3.14)$$

Um diese vereinfachte Form für die Berechnung der Positionen zu verwenden, erfolgt die Berechnung der Geschwindigkeiten bei der LEAP-FROG-Variante^[72,73] des VERLET-Algorithmus für die Zeit zwischen den Zeitschritten bei $t + \frac{1}{2}\Delta t$.

$$\vec{v}_i \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) = \vec{v}_i \left(t - \frac{\Delta t}{2} \right) + \Delta t \cdot \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} \quad (3.15)$$

Dabei bleibt dieser Algorithmus zeitsymmetrisch,^[74] was bedeutet, dass eine Konfiguration zum Zeitpunkt $t + \Delta t$ mit invertierten Geschwindigkeitsvektoren zum vorherigen Zeitschritt t führt. Algebraisch äquivalent zur LEAP-FROG-Variante ist der VELOCITY-VERLET-Algorithmus.^[73]

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \Delta t \cdot \vec{v}_i + \frac{\Delta t^2}{2} \cdot \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} \quad (3.16)$$

$$\vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{2} \cdot \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} + \frac{\Delta t}{2} \cdot \frac{\vec{F}_i(t + \Delta t)}{m_i} \quad (3.17)$$

Dieser hat den Vorteil, dass die Geschwindigkeiten und Ortskoordinaten jeweils zum gleichen Zeitpunkt vorliegen.

3.2. Die Simulationsbox

Die simulierten Moleküle werden in einem gedachten Kasten, der Simulationsbox, dargestellt, um ihnen Koordinaten zuweisen zu können. Dieser Kasten ist meist der Einfachheit halber würfel- oder quaderförmig, kann aber auch hexagonal oder triklin sein. Um ein System realistisch darzustellen, müssen sehr viele Wechselwirkungszentren berücksichtigt werden, da ansonsten Oberflächeneffekte eine dominierende Rolle spielen würden. Die Anzahl der simulierbaren Zentren ist aber aufgrund der Rechenleistung begrenzt. Um trotzdem ein realistisches, homogenes System simulieren zu können, werden *periodische Randbedingungen* verwendet. Dabei werden virtuelle Abbilder der Simulationsbox um diese herum platziert, sodass ein unendlich großes System entsteht.^[63] Bewegungen können dann auch über Boxgrenzen hinaus durchgeführt werden, indem ein Molekül, das die Simulationsbox an einer Fläche verlässt, auf der gegenüber liegenden Seite in die Box eintritt (siehe Abbildung 3.4).

Die wirkenden Kräfte werden über die zentrale Simulationsbox hinaus auch auf benachbarte Boxen angewendet. Damit aber ein Wechselwirkungszentrum auf diese Weise nicht mit einer unbegrenzten Anzahl an Zentren wechselwirkt, wird die *minimum image convention* verwendet, die besagt, dass eine Wechselwirkung nur mit dem jeweiligen nächsten Nachbarn berücksichtigt wird. Diese bewirkt auch, dass der maximale Radius r_c für die Berechnung kurzreichweitiger Kräfte höchstens halb so lang sein darf wie die Kantenlänge der Simulationsbox.

Die *periodischen Randbedingungen* ermöglichen es mit einer relativ kleinen Anzahl von Molekülen virtuell ein unendlich großes System darzustellen.

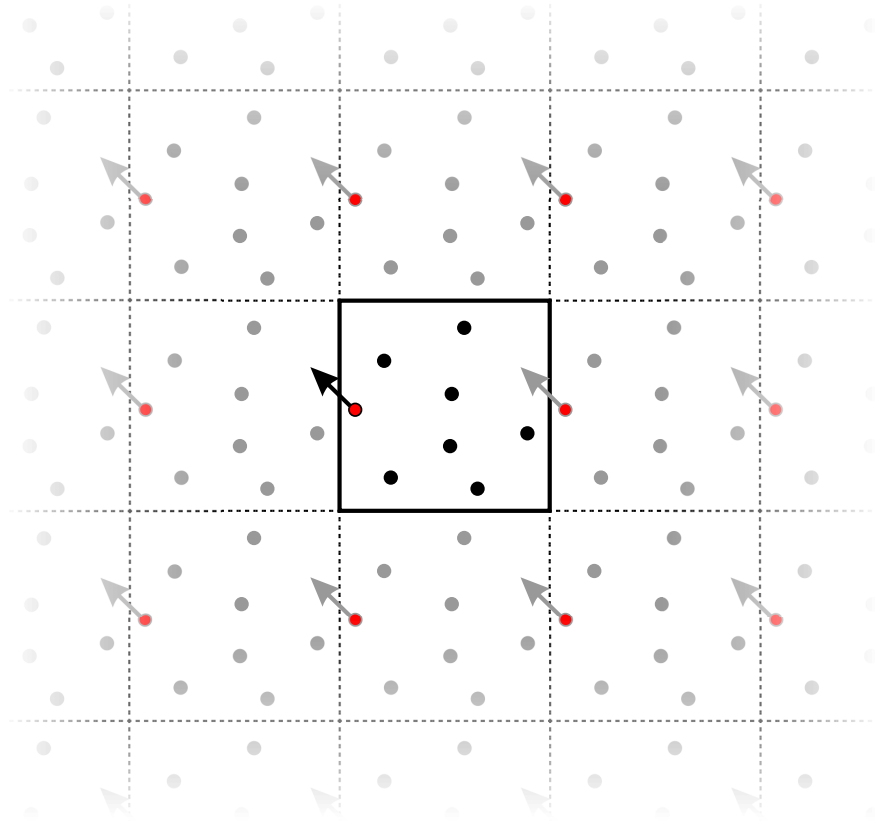


Abbildung 3.4.: Darstellung einer Simulationsbox in zwei Raumdimensionen. Die zentrale Box ist umgeben von ihren virtuellen Abbildern. Ein Teilchen (rot) tritt aus der Box aus und sein Abbild tritt an der gegenüberliegenden Seite ein.

3.3. Kraftfelder

Für jedes Molekül in einer Simulation muss eine Reihe von Parametern festgelegt werden, durch die eine Anordnung der Atome fest gelegt wird und mit denen die beteiligten Potenziale genau definiert sind. Die Gesamtheit dieser Parameter nennt man Kraftfeld oder Modell. Ein Kraftfeld wird, soweit wie möglich so erstellt, dass experimentell ermittelte Daten in molekulardynamischen Simulationen gut wiedergegeben werden. Die Struktur der Moleküle wird dabei oft aus quantenchemischen Berechnungen erhalten. Da es nicht immer möglich ist, alle verfügbaren Daten gleich gut zu reproduzieren, werden Kraftfelder zum Teil für bestimmte Fragestellungen oder mit dem Ziel bestimmte physikalische Daten gut darzustellen parametrisiert. Bindungen werden in einem Kraftfeld zur Verkürzung der Rechenzeit oft als starr angenommen und geben die Gleichgewichtsstruktur des Moleküls wieder.

3.3.1. Wassermodelle

Da Wasser die wichtigste Flüssigkeit für das Leben auf der Erde ist, wurde es sehr genau erforscht. Daher sind auch sehr viele genaue physikalische Daten vermessen worden, an die ein Kraftfeld angepasst werden kann. Seine große Bedeutung in der Natur und die vielen Anomalien haben dazu geführt, dass in der Vergangenheit viele Kraftfelder entwickelt wurden. Neben Variationen in Ladung, LENNARD-JONES-Parametern und genauer Anordnung der Atome unterscheiden sich die Wassermodelle auch in der Anzahl der Teilchen. Eine umfassende Übersicht über verschiedene Wassermodelle bietet Ouyang et al. in dem Artikel *Modelling Water: A Lifetime Enigma*.^[75] Im Folgenden soll nur auf die in dieser Arbeit verwendeten Modelle eingegangen werden, da eine vollständige Liste zu umfangreich wäre. Eine Darstellung der hier vorgestellten Wassermodelle ist in Abbildung 3.5 dargestellt und die wichtigsten Parameter können in den Tabellen 3.1 und 3.2 eingesehen werden.

Die einfachsten Wassermodelle bestehen aus drei Wechselwirkungszentren: Das Sauerstoffatom mit einer negativen Ladung und den LENNARD-JONES-Parametern σ und ε und zwei Wasserstoffatome, jeweils mit einer positiven Ladung. Vertreter dieser Gruppe sind das *Single Point Charge* (SPC) Modell,^[76] das *Extended Single Point Charge* (SPC/E) Modell^[77] und das *Transferable Intermolecular Potential with 3 Points* (TIP3P) Modell.^[78] Die Modelle SPC und SPC/E unterscheiden sich lediglich in der Größe der verwendeten Ladungen, wobei bei letzterem Modell das Dipolmoment, im Vergleich zum Dipolmoment in der Gasphase bewusst zu groß gewählt wurde, um der Polarisierung des Wassermoleküls durch die es umgebenden

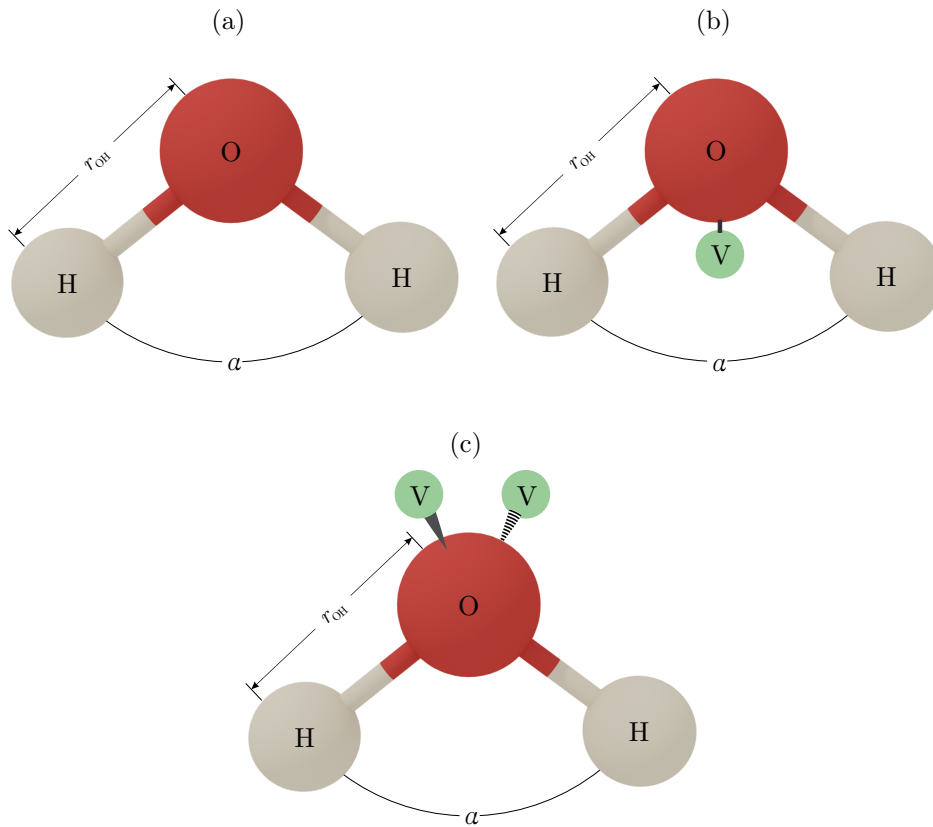


Abbildung 3.5.: Anordnung der Teilchen in den verwendeten Wassermodellen mit drei (a), vier (b) und fünf Wechselwirkungscentren (c).

Tabelle 3.1.: Wassermodelle im Überblick. Angegeben sind Werte für die Bindungslänge zwischen Sauerstoff und Wasserstoff r_{OH} , den Abstand zwischen Sauerstoff und virtuellem Teilchen r_{OV} , sofern vorhanden und den Winkel α zwischen Sauerstoff- und den beiden Wasserstoffatomen.

Modell	$r_{OH}/\text{\AA}$	$r_{OV}/\text{\AA}$	$\alpha/^\circ$
SPC ^[76]	1,0000	-	109,47
SPCE ^[77]	1,0000	-	109,47
TIP3P ^[78]	0,9572	-	104,52
TIP4P/Ew ^[79]	0,9572	0,125	104,52
TIP4P/Ice ^[80]	0,9572	0,1577	104,52
TIP4P/2005 ^[81]	0,9572	0,1546	104,52
TIP4P/ ϵ ^[82]	0,9572	0,105	104,52
TIP5P ^[83]	0,9572	0,70	104,52

Tabelle 3.2.: Wassermodelle im Überblick. Angegeben sind Werte für die Ladungen des Sauerstoffatoms q_1 und Wasserstoffatomen q_2 , sowie die LENNARD-JONES-Parameter σ und ε . Bei den TIP4P- und TIP5P-Modellen sind die Sauerstoffatome ungeladen und die virtuellen Teilchen besitzen jeweils die Ladung q_1 .

Modell	q_1/e	q_2/e	$\sigma/\text{\AA}$	$\varepsilon/\text{kJ mol}^{-1}$
SPC ^[76]	0,410	-0,8200	3,166	0,650
SPCE ^[77]	0,4238	-0,8476	3,166	0,650
TIP3P ^[78]	0,4170	-0,8340	3,15061	0,6364
TIP4P/Ew ^[79]	0,52422	-1,04844	3,16435	0,6810
TIP4P/Ice ^[80]	0,5897	-1,1794	3,1668	0,8822
TIP4P/2005 ^[81]	0,5564	-1,1128	3,1589	0,7749
TIP4P/ ε ^[82]	0,5270	-1,054	3,165	0,7732
TIP5P ^[83]	0,2410	-0,2410	3,12000	0,6694

Moleküle in der Flüssigkeit Rechnung zu tragen. Als Winkel zwischen dem Sauerstoffatom und den Wasserstoffatomen (H-O-H Winkel) wird der Winkel eines Tetraeders von $109,47^\circ$ verwendet und der O-H Bindungsabstand beträgt $1,000 \text{ \AA}$. Das TIP3P Modell unterscheidet sich neben den Ladungen auch in den LENNARD-JONES-Parametern, dem H-O-H Winkel von $104,52^\circ$ sowie dem O-H Bindungsabstand von $0,9572 \text{ \AA}$ von diesen Modellen. Der Vorteil der Dreizentrenmodelle ist, dass im Vergleich zu den unten vorgestellten Modellen weniger Wechselwirkungszentren verwendet werden, wodurch weniger Rechenzeit benötigt wird.

Unter den Vierzentrenmodellen dominiert das *Transferable Intermolecular Potential with 4 Points* (TIP4P) Modell,^[78] welches zusammen mit dem TIP3P Modell von Jorgensen et al. entwickelt wurde. In dieser Arbeit finden allerdings weiter entwickelte Versionen dieses Kraftfeldes Anwendung. Allen TIP n P Modellen gemeinsam ist die Anordnung der Sauerstoff- und Wasserstoffatome. Als viertes Wechselwirkungszentrum besitzen diese Modelle ein virtuelles Zentrum ohne Masse, welches die negative Ladung trägt, während das Sauerstoffatom ungeladen bleibt und als LENNARD-JONES-Zentrum die Parameter σ und ε trägt. Da dieses Modell ein viertes Zentrum besitzt, skaliert die Rechenzeit mit dem Faktor 16 statt dem Faktor 9 bei den Dreizentrenmodellen. Da jedoch moderne MD-Programme erkennen, um welches Wassermodell es sich handelt, werden die LENNARD-JONES-Wechselwirkungen nur zwischen Sauerstoffatomen berechnet und für die COULOMB-Wechselwirkungen werden die ungeladenen Sauerstoffatome ignoriert, sodass sich für die Rechenzeit ein Faktor von 10 ergibt.

Das Modell TIP4P-EW,^[79] wurde für die EWALD-*Summationstechnik* zur Berechnung langreichweitiger COULOMB-Wechselwirkungen optimiert, um eine realistische Wasserumgebung um Proteine und geladene Teilchen darzustellen. Nur ein Jahr später wurden die beiden Modelle TIP4P/Ice^[80] und TIP4P2005^[81] von Abascal et al. veröffentlicht. Ersteres ist speziell an die Schmelzkurve und die verschiedenen Eisphasen angepasst, um so den festen Aggregatzustand des Wassers gut wiederzugeben. Letzteres wurde so entwickelt, dass es möglichst viele Eigenschaften des Wassers über einen großen Temperatur- und Dichtebereich gut reproduziert. Die neueste Weiterentwicklung des Modells ist TIP4P/ ϵ ,^[82] welches entwickelt wurde, um die dielektrische Konstante ϵ des Wassers gut zu reproduzieren. Dabei wurde außerdem erreicht, dass weitere Eigenschaften wie das Dichtemaximum sehr gut dargestellt werden können.

Das verwendete Fünfcentrenmodell ist das *Transferable Intermolecular Potential with 5 Points* (TIP5P),^[83] welches neben den Sauerstoff- und Wasserstoffatomen zwei virtuelle Teilchen aufweist, die die freien Elektronenpaare des Sauerstoff darstellen und eine negative Ladung tragen. Auch bei diesem Modell ist das LENNARD-JONES-Zentrum das Sauerstoffatom. Die Geometrie von Sauerstoff und Wasserstoffatomen ist identisch mit dem TIP3P und den TIP4P Modellen.

3.3.2. Weitere Kraftfelder

Da besonders bei Kohlenwasserstoffen die Wasserstoffatome im Vergleich zu den benachbarten Kohlenstoffatomen wenig zur Wechselwirkung beitragen, können CH_2 - bzw. CH_3 -Gruppen in jeweils einem einzigen Wechselwirkungszentrum zusammengefasst werden. Kraftfelder mit dieser Vereinfachung nennt man *United-Atom-Modell*. Insbesondere bei einfachen Kohlenwasserstoffen und im Speziellen bei Methan führt dies in der Regel zu guten Ergebnissen, da die Wasserstoffatome im Mittel tetraedrisch um das Kohlenstoffatom angeordnet sind und sich dadurch der Schwerpunkt ihrer ohnehin geringen Masse und auch der Ladung im Zentrum des Kohlenstoffatoms befinden. Das *United-Atom-Modell* hat im Vergleich zu einem *All-Atom-Modell*, das auch die Wasserstoffatome des Moleküls als einzelnes Teilchen darstellt, den Vorteil, dass für jedes Methanmolekül nur ein Fünftel der Wechselwirkungszentren benötigt werden und damit Rechenzeit gespart werden kann (siehe auch Abschnitt 5.1). Die Ersparnis hängt dabei stark von dem untersuchten System, aber auch von dem Rechner und der verwendeten Software ab.

Ein häufig verwendetes Kraftfeld ist das *Optimized Potential for Liquid Simulations* (OPLS),^[78,84–89] das für eine große Bandbreite an organischen Molekülen parametrisiert und über viele Jahre weiter entwickelt worden ist. Es bietet Parameter für zahlreiche Atome und Atomgruppen sowohl als *United-Atom-Modell* als auch in Form eines *All-Atom-Modells*.

3.4. Paarverteilungsfunktion

Zur Beschreibung der abstandsabhängigen Verteilung von Teilchen wird die Paarverteilungsfunktion $g_{ij}(r)$ verwendet. Dabei wird für jedes Teilchen i die mittlere Anzahl von Teilchen j bestimmt, die sich innerhalb einer Kugelschale mit der Dicke δr und dem inneren Radius r um das betrachtete Teilchen befinden. Diese Teilchenanzahlen werden mit der Teilchenzahldichte ρ_j der Teilchen j gewichtet, sodass die Paarverteilungsfunktion dem Verhältnis der lokalen Dichte $\rho_{j,\text{lok}}$ und der globalen Dichte ρ_j der Teilchen j um das Teilchen i entspricht (siehe Abbildung 3.6).

$$g_{ij}(r) = \frac{1}{N_i \rho_j} \left\langle \sum_{k=1}^{N_i} \sum_{l=1}^{N_j} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{kl}) \right\rangle \quad (3.18)$$

$$= \frac{\langle \rho_{j,\text{lok}} \rangle}{\rho_j} \quad (3.19)$$

Dabei lässt sich die Paarverteilungsfunktion mit dem Potenzial der mittleren Kraft $w(r)$ in Beziehung setzen. Dieses Potenzial kann als die freie reversible Arbeit aufgefasst werden, die in einem isothermen Prozess aufgewendet werden muss, um zwei unendlich weit entfernte Teilchen auf den Abstand r zu bringen. Damit ergibt sich für die Paarverteilungsfunktion zweier Teilchen i und j folgender Zusammenhang:

$$g_{ij}(r) = \exp \left(-\frac{w(r)}{k_B T} \right) \quad (3.20)$$

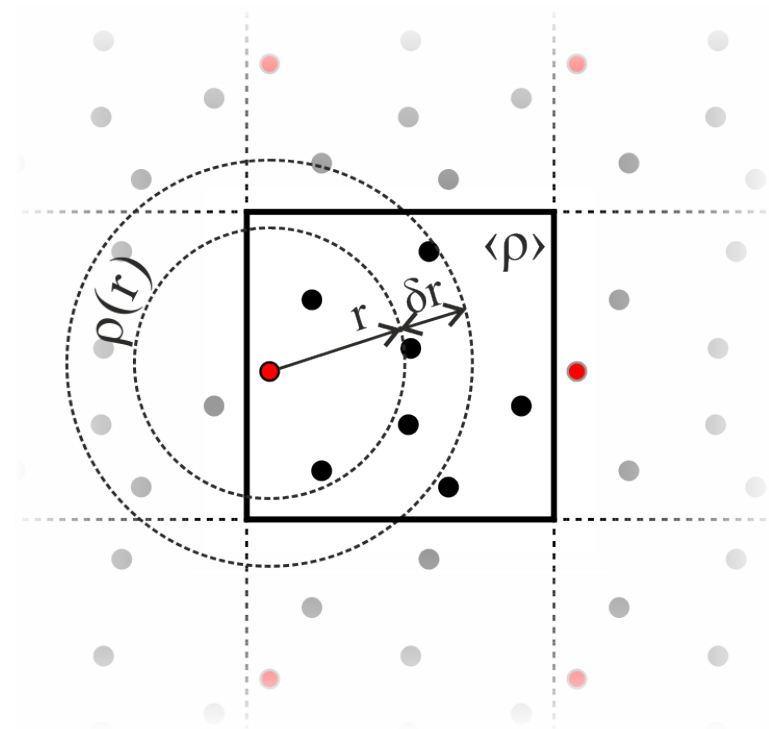


Abbildung 3.6.: Schematische Darstellung der lokalen Teilchenzahldichte um ein Wechselwirkungszentrum im Abstandsbereich r bis $r + \delta r$.

3.5. Kontrolle der Temperatur und des Drucks

Damit das System, welches untersucht werden soll, ein Gleichgewicht erreicht und auch beibehält, müssen die Systembedingungen kontrolliert werden. Für die Integration der Kräfte werden Näherungen gemacht und daher besitzt die Simulation zwar eine konstante Teilchenzahl, Volumen und Energie (NVE), aber eine fluktuierende Temperatur und einen fluktuierenden Druck. Da das gewünschte System aber in der Regel ein kanonisches Ensemble darstellt, bei dem neben der Teilchenanzahl auch Volumen und Temperatur konstant gehalten werden (NVT), oder ein isothermes, isobares Ensemble (NpT), wie es in der Regel auch bei Experimenten im Labor vorliegt, muss diese Fluktuation besonders für Systeme mit wenig Teilchen kontrolliert werden.

Für die Kontrolle der Temperatur gibt es verschiedene Ansätze, wie dies bewerkstelligt wird. So kann etwa die Geschwindigkeit jedes einzelnen Teilchens so skaliert werden, dass die durchschnittliche Geschwindigkeit der gewünschten entspricht^[90] oder indem die NEWTONsche Bewegungsgleichung angepasst wird. Die Anpassung erfolgt dabei mit einem Kopplungsparameter τ_T , der festlegt, wie stark die Anglei-

chung der Temperatur T im System an die gewünschte Temperatur T_z geschieht.

Die Skalierung der Geschwindigkeiten wird zum Beispiel mit dem ANDERSEN-Thermostat^[91] durch eine stochastische Kollision mit Teilchen eines virtuellen idealen Gas-Ensembles bewerkstelligt. Damit folgen sie exakt einer MAXWELL-BOLTZMANN-Verteilung und geben das NVT -Ensemble exakt wieder. Dies bewirkt allerdings eine un stetige Bewegung der Teilchen. Diese Unstetigkeit wird bei dem BERENDSEN-Thermostat^[92] verhindert, indem eine exponentielle Angleichung der Temperatur an eine Zieltemperatur T_z erfolgt. Die Skalierung der Geschwindigkeiten mit dem Faktor s_T repräsentiert den Temperatúraustausch zwischen dem System und einem gedachten Wärmebad.

$$s_T = \sqrt{1 + \tau_T \Delta T \left(\frac{T_z}{T(t - \frac{1}{2} \Delta t)} - 1 \right)} \quad (3.21)$$

Dabei kann eine schnelle Änderung der Temperatur des Systems erreicht werden.

Die ad-hoc-Anpassung der NEWTONschen Bewegungsgleichung im BERENDSEN-Thermostat liefert allerdings, anders als eine Skalierung der Geschwindigkeiten keine korrekte Darstellung eines kanonischen Ensembles.

Diese Anpassung kann zum Beispiel durch einen LANGEVIN-Ansatz^[93] geschehen, indem ein Reibungsterm ξ_i und ein stochastisches Rauschen \hat{r}_i zur Bewegungsgleichung 3.13 hinzugefügt werden, die abhängig sind von T_z und τ_T .

$$m_i \frac{\partial^2 \vec{r}_i}{\partial t^2} = \vec{F}_i - \xi_i m_i \frac{\partial \vec{r}_i}{\partial t} + \hat{r}_i \quad (3.22)$$

Öfter wird jedoch das NOSÉ-HOVER-Thermostat^[94–96] verwendet, das nur einen zusätzlichen Term verwendet.

$$m_i \frac{\partial^2 \vec{r}_i}{\partial t^2} = \vec{F}_i - \frac{\xi}{Q} \frac{\partial \vec{r}_i}{\partial t} \quad (3.23)$$

mit

$$\xi = Q \frac{d\eta}{dt} \quad (3.24)$$

$$Q = \frac{\tau_T^2 T_z N_f}{4\pi^2} \quad (3.25)$$

und

$$\frac{d^2\eta}{dt^2} = \frac{T - T_z}{Q} \quad (3.26)$$

Der Skalierungsfaktor ξ ist das Äquivalent zu einem physikalischen Moment, mit dem das fiktive Wärmebad η , welches das Massenäquivalent Q besitzt, an ein Teilchen gekoppelt ist.

Ebenso wie die Temperatur lässt sich auch der Druck kontrollieren, indem das System an ein fiktives Druckbad über einen Kopplungsparameter τ_p gekoppelt und so an den Zieldruck p_z angeglichen wird. Eine Möglichkeit, wie dies bewerkstelligt werden kann, ist das BERENDSEN-Barostat.^[92] Hierbei wird die gesamte Box mit einer Matrix \vec{S}_p skaliert.

$$\vec{S}_p = \sqrt[3]{1 - \frac{\Delta t}{\tau_p}(\vec{p} - \vec{p}_z)} \quad (3.27)$$

Dabei werden auch die Molekülpositionen skaliert, die intramolekularen Abstände bleiben jedoch erhalten, da der Drucktensor über die Massenschwerpunkte definiert ist und sich diese sonst verschieben würden. Diese Skalierung ist auch anisotrop möglich, wobei dann statt des Vektors \vec{S}_p eine Skalierungsmatrix verwendet wird.

Analog zur Temperatur kann auch der Druck durch einen Eingriff in die NEWTONschen Bewegungsgleichung kontrolliert werden. Dies geschieht etwa bei Verwendung des PARRINELLO-RAHMAN-Barostats,^[97] mit dem, zusammen mit einem NOSÉ-HOVER-Thermostat, ein NpT -Ensemble simuliert werden kann. Dabei wird ebenfalls ein Reibungsterm \vec{B} in Form einer Matrix eingeführt, die die Änderung der Vektoren der Simulationsbox berücksichtigt.

$$m_i \frac{d^2\vec{r}_i}{dt^2} = \vec{F}_i - m_i \vec{B} \frac{d\vec{r}_i}{dt} \quad (3.28)$$

Die Stärke der Änderung der Boxvektoren wird über die isotherme Kompressibilität und den Kopplungsparameter τ_T gesteuert, die in die Matrix \vec{B} mit eingehen.

4. Der zweite Virialkoeffizient des osmotischen Drucks

Nachdem die Bedeutung des osmotischen Drucks in Kapitel 2.2 beleuchtet wurde, soll in diesem Abschnitt beschrieben werden, was der zweite Virialkoeffizient des osmotischen Drucks aus physikalischer Sicht ist und wie dieser berechnet werden kann. Dazu muss zunächst einmal beschrieben werden, was der osmotische Druck ist.

4.1. Osmose und der osmotische Druck

In einem System, in dem ein Lösungsmittel von einer Lösung durch eine Membran getrennt ist, die für das Lösungsmittel durchlässig ist, aber den gelösten Stoff nicht durchlässt, gibt es das Bestreben der Lösungsmittelmoleküle in die Lösung hinein zu wandern. Dieser Prozess ist eine wesentliche treibende Kraft vieler Prozesse an Zellwänden und damit essenziell für das Leben.^[98] Um ein solches System im Gleichgewicht zu halten, muss ein Druck Π auf die Lösung ausgeübt werden. Diesen Druck nennt man osmotischen Druck. Ist ein solches ideal verdünntes System im Gleichgewicht, so gilt, dass das chemische Potenzial des reinen Lösungsmittels μ_1^α bei dem äußeren Druck p und dem Molenbruch x_1^α dem chemischen Potenzial des Lösungsmittels in der Lösung bei dem Druck $p + \Pi$ und dem Molenbruch x_1^β entsprechen muss.

$$\mu_1^\alpha(p, x_1) = \mu_1^\beta(p + \Pi, x_1) \quad (4.1)$$

Dabei ist die Abhängigkeit des chemischen Potenzials von dem Molenbruch gegeben durch

$$\mu_i(p, x_i) = \mu_i^*(p) + RT \ln x_i. \quad (4.2)$$

Da aber der Molenbruch im reinen Lösungsmittel durch $x_1^\alpha = 1$ gegeben ist, erhält man für das hier beschriebene System den Zusammenhang

$$\mu_1^\alpha(p) = \mu_1^{*\alpha}(p) = \mu_1^{*\beta}(p + \Pi) + RT \ln x_1^\beta. \quad (4.3)$$

Der zusätzlich benötigte Druck Π kann nun separiert werden, indem angenommen wird, dass die Flüssigkeit inkompressibel ist und somit das Volumen bei verändertem Druck konstant bleibt:

$$\mu_1^{*\beta}(p + \Pi) = \mu_1^{*\beta}(p) + \int_p^{p+\Pi} \left(\frac{\partial \mu_1^{*\beta}}{\partial p} \right)_T dp = \mu_1^{*\beta}(p) + v_1 \Pi \quad (4.4)$$

Daher erhält man für Gleichung 4.3 mit $x_1 = 1 - x_2$

$$\mu_1^{*\alpha}(p) = \mu_1^{*\beta}(p) + v_1 \Pi + RT \ln (1 - x_2^\beta). \quad (4.5)$$

Da $\mu^{*\alpha}$ und $\mu^{*\beta}$ jeweils das chemische Potenzial des reinen Lösungsmittel im flüssigen Aggregatzustand beschreiben, sind diese identisch. Nun lässt sich $\ln(1 - x_2)$ mit einer MACLAURIN-Reihe^[99] entwickeln:

$$\ln(1 - x_2) = -x_2 + \frac{1}{2}x_2^2 - \frac{1}{3}x_2^3 + \frac{1}{4}x_2^4 \dots \quad (4.6)$$

Dabei kann man die Reihe, wenn man berücksichtigt, dass bei hoher Verdünnung $x_1 \approx 1$ ist, nach dem ersten Glied abbrechen, da sich die weiteren Glieder mit steigender Potenz immer näher an 0 annähern. Somit kann man schreiben:

$$\mu_1^{*\alpha}(p) = \mu_1^{*\alpha}(p) + v_1 \Pi - RT x_2^\beta. \quad (4.7)$$

Oder nach Umstellung der Gleichung:

$$\Pi = \frac{RTx_2^\beta}{v_1} \quad (4.8)$$

Nimmt man nun noch an, dass aufgrund der hohen Verdünnung das Gesamtvolumen und die gesamte Teilchenzahl nur durch das Lösungsmittel bestimmt wird,

$$V = n_1 v_1 \quad (4.9)$$

$$x_2^\beta \approx \frac{n_2}{n_1} \quad (4.10)$$

so erhält man die VAN'T-HOFF-Gleichung^[100]

$$\Pi = \frac{n_2 RT}{V} \quad (4.11)$$

Π gehört zu den kolligativen Eigenschaften, ist also nur abhängig von der Anzahl und nicht von der Art der gelösten Teilchen. Da sich Systeme, die von den oben genannten Bedingungen abweichen nicht ideal verhalten, wird eine Anpassung der VAN'T HOFFschen Gleichung benötigt, um diese Systeme treffend zu beschreiben. Dazu wird die Gleichung als erstes Glied einer Virialreihe analog zur *Idealen Gasgleichung*^[101] aufgefasst.

$$\Pi = \frac{RT}{V_m} \left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} \dots \right) \quad (4.12)$$

Das zweite Reihenglied besitzt den Koeffizienten B und man nennt diesen daher den zweiten osmotischen Virialkoeffizienten. Er ist abhängig von der effektiven Zweikörperwechselwirkung zwischen den gelösten Teilchen, die durch das Lösungsmittel mit beeinflusst wird. Alle weiteren Koeffizienten beziehen sich auf Mehrkörperwechselwirkungen, die bei hinreichend großer Verdünnung vernachlässigt werden können.

4.2. Die Kirkwood-Buff-Theorie

Zur Berechnung des zweiten osmotischen Virialkoeffizienten B einer Lösung aus molekulardynamischen Simulationen dient eine Theorie, die in einer Arbeit von J.G. Kirkwood und F.B. Buff 1951^[102] vorgestellt wurde. Diese Theorie verknüpft thermodynamische Eigenschaften von Mischungen mit Paarverteilungsfunktionen. Die dabei verwendeten Integrale werden auch KIRKWOOD-BUFF-Integrale genannt.

Es wird davon ausgegangen, dass für ein System mit einer Spezies α mit der Konfiguration \vec{R}_1 und der mittleren Teilchenanzahl $\langle N_\alpha \rangle$ die Dichte in dem Volumen v als

$$\rho_\alpha(\vec{R}_1) = \frac{\langle N_\alpha \rangle}{v} = c_\alpha \quad (4.13)$$

beschrieben werden kann.^[102] In dieser Gleichung ist c_α die Konzentration der Komponente α in der Bulkphase. Ebenso kann die Dichte von geordneten Paaren aus den beiden Spezies α und β mit den Konfigurationen \vec{R}_1 und \vec{R}_2 dargestellt werden als

$$\rho_{\alpha\beta}(\vec{R}_1, \vec{R}_2) = c_\alpha c_\beta g_{\alpha\beta}(r). \quad (4.14)$$

Hierbei ist $g_{\alpha\beta}(r)$ die Paarverteilungsfunktion der beiden Spezies in Abhängigkeit von r , dem skalaren Abstand der beiden Zustände.

$$r = |\vec{R}_2 - \vec{R}_1| \quad (4.15)$$

Die Gleichungen 4.13 und 4.14 können nun über das Volumen v integriert werden:^[102]

$$\int^v \rho_\alpha(\vec{R}_1) dv_1 = \langle N_\alpha \rangle, \quad (4.16)$$

$$\int^v \int^v \rho_{\alpha\beta}(\vec{R}_1, \vec{R}_2) dv_1 dv_2 = \langle N_\alpha N_\beta \rangle - \delta_{\alpha\beta} \langle N_\alpha \rangle \quad (4.17)$$

$$\begin{aligned} \int^v \int^v (\rho_{\alpha\beta}(\vec{R}_1, \vec{R}_2) - \rho_\alpha(\vec{R}_1) \rho_\beta(\vec{R}_2)) dv_1 dv_2 \\ = (\langle N_\alpha N_\beta \rangle - \langle N_\alpha \rangle \langle N_\beta \rangle) - \delta_{\alpha\beta} \langle N_\alpha \rangle \end{aligned} \quad (4.18)$$

Damit erhält man das KIRKWOOD-BUFF-Integral $G_{\alpha\beta}$:^[102]

$$G_{\alpha\beta} = v \frac{\langle N_\alpha N_\beta \rangle - \langle N_\alpha \rangle \langle N_\beta \rangle}{\langle N_\alpha \rangle \langle N_\beta \rangle} - \frac{\delta_{\alpha\beta}}{c_\alpha} = \int (g_{\alpha\beta}(r) - 1) dv \quad (4.19)$$

Um nun den Zusammenhang der Fluktuation der Teilchenzahl mit der Änderung des chemischen Potentials als thermodynamische Größe herzustellen,^[103] benötigt man das GIBBSsche große kanonische Ensemble mit der Zustandssumme $\Theta(T, v, \vec{\mu})$.^[104–106]

$$\Theta(T, V, \vec{\mu}) = \sum_N Q(T, v, \vec{N}) \exp \left(\frac{\vec{\mu} \cdot \vec{N}}{k_B T} \right) \quad (4.20)$$

Mit der thermodynamischen Temperatur T und der Boltzmannkonstante k_B . Der Vektor $\vec{N} = (N_1, N_2, \dots, N_i)$ beinhaltet alle Teilchenzahlen aller i Komponenten des Systems und der Vektor $\vec{\mu} = (\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_i)$ alle dazugehörigen chemischen Potentiale. Mit der GIBBS-DUHAM-Gleichung^[101]

$$\sum_i N_i d\mu_i = 0 \quad (4.21)$$

ist das Skalarprodukt dieser beiden Vektoren

$$\vec{\mu} \cdot \vec{N} = \sum_{n=1}^i \mu_n N_n. \quad (4.22)$$

Die Mittlere Teilchenzahl $\langle N_\alpha \rangle$ der Komponente α lässt sich aus dieser Zustandssumme

$$\langle N_\alpha \rangle = \frac{1}{\Theta} \sum_N N_\alpha Q(T, v, \vec{N}) \exp \left(\frac{\vec{\mu} \cdot \vec{N}}{k_B T} \right) \quad (4.23)$$

bei konstanter Temperatur, konstantem Volumen und konstantem chemischen Potential μ'_α aller Komponenten außer α , umstellen zu der Form

$$\langle N_\alpha \rangle = k_B T \left(\frac{\partial \ln \Theta(T, v, \mu)}{\partial \mu_\alpha} \right)_{T, v, \mu'_\alpha}. \quad (4.24)$$

Die Partielle Ableitung dieser Gleichung nach dem chemischen Potenzial μ_β der Komponente β bei konstanten chemischen Potenzialen μ'_β aller Komponenten außer der Komponente β lautet

$$k_B T \left(\frac{\partial \langle N_\alpha \rangle}{\partial \mu_\beta} \right)_{T, v, \mu'_\beta} = \frac{1}{\theta} \sum_N N_\alpha N_\beta Q(T, V, N) \exp \left(\frac{\vec{\mu} \cdot \vec{N}}{k_B T} \right) - \langle N_\alpha \rangle \langle N_\beta \rangle. \quad (4.25)$$

Dies führt zu folgendem Ausdruck:

$$k_B T \left(\frac{\partial \langle N_\alpha \rangle}{\partial \mu_\beta} \right)_{T, v, \mu'_\beta} = \langle N_\alpha N_\beta \rangle - \langle N_\alpha \rangle \langle N_\beta \rangle \quad (4.26)$$

Damit ergibt sich eine Beziehung, die eine Brücke von der Fluktuation der Teilchenzahl zu der thermodynamische Größe des chemischen Potenzials schlägt.^[103]

$$B_{\alpha\beta} = \frac{k_B T}{v} \left(\frac{\partial \langle N_\alpha \rangle}{\partial \mu_\beta} \right)_{T, v, \mu'_\beta} = \rho_\alpha \rho_\beta G_{\alpha\beta} + \rho_\alpha \delta_{\alpha\beta} \quad (4.27)$$

Nun wird eine Matrix $A_{\alpha\beta}$ definiert, die als Produkt mit der Matrix $B_{\alpha\beta}$ die Einheitsmatrix I bildet. Damit lässt sich aus den Kofaktoren $\tilde{B}_{\alpha\beta}$ und dem Betrag $|B_{\alpha\beta}|$ der Matrix $B_{\alpha\beta}$ die Matrix $A_{\alpha\beta}$ berechnen:^[103]

$$A_{\alpha\beta} = \frac{\tilde{B}_{\alpha\beta}}{|B_{\alpha\beta}|} \quad (4.28)$$

$$A_{\alpha\beta} = \frac{V}{k_B T} \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial N_\beta} \right)_{T, v, N'_\beta} = \frac{1}{k_B T} \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial \rho_\beta} \right)_{T, v, \rho'_\beta} \quad (4.29)$$

Zusammen mit Gleichung 4.27 erhält man dann für ein Zweikomponentensystem, bei dem die Komponente β ideal verdünnt in der Komponente α vorliegt, den Ausdruck^[103]

$$\left(\frac{\partial\mu_\beta}{\partial\rho_\beta}\right)_{T,\mu_\alpha} = \frac{k_B T}{\rho_\beta^2 G_{\beta\beta} + \rho_\beta} = k_B T \left(\frac{1}{\rho_\beta} - \frac{G_{\beta\beta}}{1 + \rho_\beta G_{\beta\beta}}\right). \quad (4.30)$$

Und dies führt für unendliche Verdünnung der Komponente β mit $\rho_\beta \rightarrow 0$ zu der Gleichung

$$\left(\frac{\partial\mu_\beta}{\partial\rho_\beta}\right)_{T,\mu_\alpha} = k_B T \left(\frac{1}{\rho_\beta} - G_{\beta\beta}^0 + \dots\right) \quad (4.31)$$

Diese Gleichung kann nun in die thermodynamische Beziehung^[103]

$$\left(\frac{\partial\Pi}{\partial\rho_\beta}\right)_{T,\mu_\alpha} = \rho_\beta \left(\frac{\partial\mu_\beta}{\partial\rho_\beta}\right)_{T,\mu_\alpha} \quad (4.32)$$

einsetzt, welche die Ableitung des osmotischen Drucks Π nach der Dichte des gelösten Stoffes ρ_β beschreibt. in Verbindung mit Gleichung 4.31 ergibt dies die Gleichung

$$\left(\frac{\partial\Pi}{\partial\rho_\beta}\right)_{T,\mu_\alpha} = k_B T (1 - G_{\beta\beta}^0 \rho_\beta + \dots) \quad (4.33)$$

und nach Integration:

$$\Pi = k_B \left(\rho_\beta - \frac{1}{2} G_{\beta\beta}^0 \rho_\beta^2 + \dots\right) \quad (4.34)$$

Bringt man dies in die Form von Gleichung 4.12

$$\Pi = \frac{RT}{V_m} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{G_{\beta\beta}}{V_m} - \dots\right), \quad (4.35)$$

so erhält man folgende Beziehung:

$$-\frac{1}{2} G_{\beta\beta} = B \quad (4.36)$$

Der Faktor $G_{\beta\beta}$ ist ein Wechselwirkungsterm, der nach McMillan und Mayer^[107]

und mit Gleichung 4.19 durch die Paarverteilungsfunktion der Spezies β beschrieben werden kann.

$$G_{\beta\beta} = \int (g_{\beta\beta}(r) - 1) dv \quad (4.37)$$

Zusammen mit Gleichung 4.37 kann dies zu der Form

$$B = -\frac{1}{2} \int (g_{\beta\beta}(r) - 1) dv \quad (4.38)$$

gebracht werden.^[102] Da bei einer Paarverteilungsfunktion ein Kugelvolumen betrachtet wird, erhält man nun den Ausdruck 4.39 als KIRKWOOD-BUFF-Integral für den zweiten Virialkoeffizienten des osmotischen Drucks mit der Funktion $g_{\beta\beta}(r)$, der Paarverteilungsfunktion der gelösten Teilchen β .

$$B = -2\pi \int_0^\infty (g_{\beta\beta}(r) - 1) r^2 dr \quad (4.39)$$

5. Durchführung der molekulardynamischen Simulation

Die molekulardynamischen Simulationen für die vorliegende Arbeit wurden mit den Computerprogrammen *Moscito*^[108] in der Version 4.180 und *Gromacs*,^[93,109–111] zunächst in der Version 4.5.6 und bei späteren Simulationen in der Version 5.0.6 durchgeführt. Für weitere Auswertungen wurden zusätzlich zu den genannten Programmpaketen noch eigene Programme benutzt. Für die Simulationen wurde zunächst der Rechencluster *König-Ludwig* (CPU: je 2 AMD Opteron 6174) von der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Ralf Ludwig und später der Rechencluster *Titan* (CPU: je 2 Intel Xeon CPU E5-2640 v4; GPU: je 2 Nvidia GeForce GTX 1080) am ITMZ an der Universität Rostock verwendet. Letzterer stellt insbesondere in Verbindung mit *Gromacs* ab Version 5 durch die Unterstützung von GPU-Computing mehr Rechenleistung für molekulardynamische Simulationen zur Verfügung, was die Rechenzeit erheblich verkürzt.^[112]

Die Simulationen wurden jeweils mit 4000 Wassermolekülen durchgeführt und zunächst für mindestens 100 ps bei 300 K equilibriert. Die anschließenden Simulationen wurden durch ein PARINELLO-RAHMAN-Barostat isobar und durch ein NOSÉ-HOOVER-Thermostat isotherm gehalten. Alle simulierten Temperaturreihen wurden bei 1 bar durchgeführt. Dabei wurden Temperaturen simuliert, die sich im Bereich befinden, in dem reines Wasser bei einem Druck von 1 bar flüssig vorliegt. Dabei wurden die Temperaturen von 278 K bis 358 K in Schritten von 20 K und 373 K gewählt sowie die zwei Temperaturen 258 K und 373 K, unterhalb des Gefrierpunktes von reinem Wasser. Druckreihen wurden bei 298 K durchgeführt und der Druck wurde von -1600 bar bis $10\,000$ bar variiert. Es wurden für jedes System 10 ns in Schritten von 2 fs berechnet und jede hundertste Konfiguration mit ihren Orts- und Geschwindigkeitsvektoren für die weitere Auswertung gespeichert.

5.1. Verwendete Kraftfelder

Die verwendeten Kraftfelder werden in Kapitel 3.3 genauer beleuchtet. Es wurden die Wassermodele TIP3P, SPC, SPC/E, TIP4P/2005, TIP4P-Ew, TIP4P/Ice, TIP4P/ ϵ und TIP5P verwendet. Für die Simulation von Methan wurde neben dem *United Atom Modell* auch das *All Atom Modell* zum Vergleich herangezogen. Bei dem *United-Atom-Modell* sind die Wasserstoffatome in das Kohlenstoffatom integriert, was zur Vereinfachung dient, um die Rechenzeit zu verkürzen. Im hier dargestellten Fall war die Simulationszeit für Simulationen mit dem *United-Atom-Modell* im Durchschnitt um 29 % kürzer als Simulationen mit dem *All-Atom-Modell*. Die berechneten Paarverteilungsfunktionen und damit auch die zweiten osmotischen Virialkoeffizienten weichen für die beiden Methan Modelle nur geringfügig voneinander ab (siehe Abbildungen 5.1 und A.1), weshalb auch in den folgenden Simulationen das *United-Atom-Modell* verwendet wurde. Es wurde ein Kraftfeld mit den Parametern $\sigma = 3,4445 \text{ \AA}$ und $\epsilon = 1,04299 \text{ kJ mol}^{-1}$ ^[113] für die Wechselwirkung zwischen Methan und Wasser verwendet, da das exzesschemische Potenzial besser dargestellt werden kann als bei Verwendung der LORENTZ-BERTHELOT-Mischungsregeln.^[113] Als einatomige Solute wurden Argon, Xenon^[34,114] und Quecksilber^[115] als LENNARD-JONES-Teilchen dargestellt. Die entsprechenden Parameter sind in Tabelle 5.1 vorgestellt. Für Methanol wurde das OPLS *All-Atom-Modell*^[78,84–89] verwendet, das in Kapitel 3.3.2 bereits näher beschrieben ist. Für Harnstoff wurde ein Modell von S. Weerasinghe und P. E. Smith verwendet, das mithilfe der KIRKWOOD-BUFF-Theorie für wässrige Lösungen angepasst wurde.^[117] Für Trimethylaminoxid wurde ein Kraftfeld verwendet, das von K. M. Kast et al. mit quantenchemischen Berechnungen entwickelt wurde^[118] und eines, das aus diesem von A. E. Garcia et al. weiter entwickelt wurde um, den osmotischen Druck besser wiedergeben zu können.^[119] Dazu wurden die Ladungen mit dem Faktor $\alpha_g = 1,2$ skaliert und die TMAO-TMAO-Wechselwirkungen mit

Tabelle 5.1.: LENNARD-JONES-Parameter der Solventien, die aus einem Teilchen bestehen.

Modell	$\sigma/\text{\AA}$	$\epsilon/\text{kJ mol}^{-1}$
CH ₄ ^[113,116]	3,730	1,22632
Ar ^[114]	3,401	0,97864
Xe ^[114]	3,975	1,78511
Hg ^[115]	2,710	3,72488

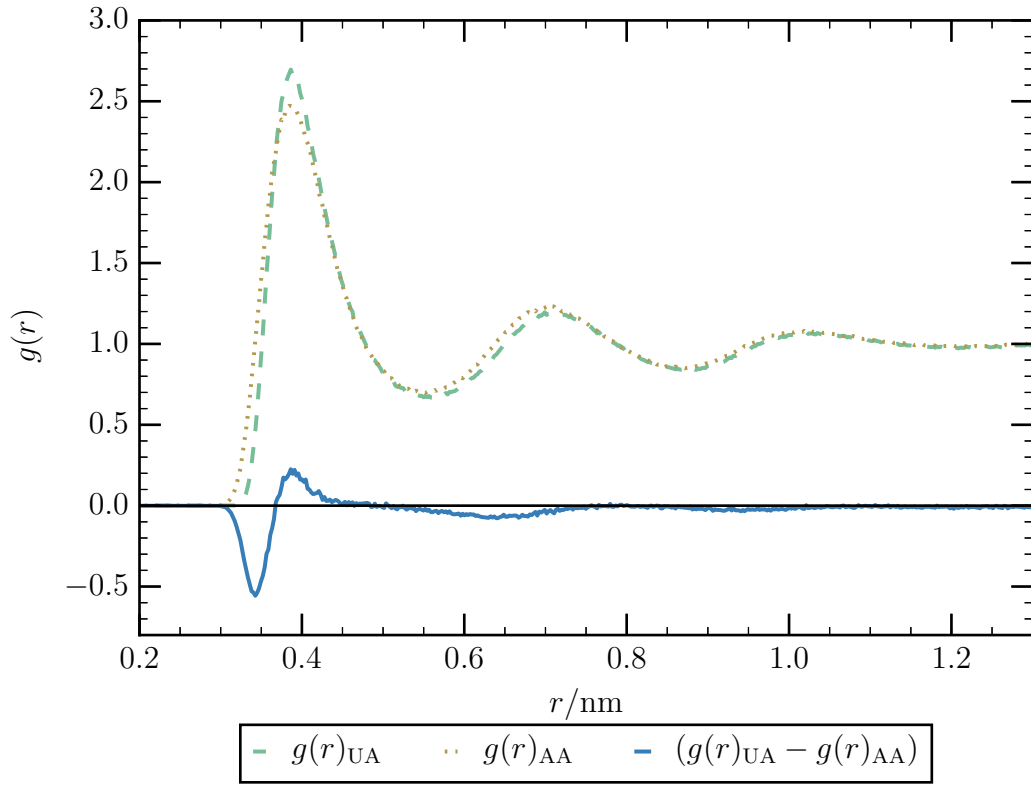


Abbildung 5.1.: Berechnete Methan-Methan-Paarverteilungsfunktionen für Methan in TIP4P/2005-Wasser mit dem *United Atom Modell* ($g(r)_{\text{UA}}$) und dem *All Atom Modell* ($g(r)_{\text{AA}}$) und deren Differenz.

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j) \quad (5.1)$$

und

$$\varepsilon_{ij} = 0,75(\varepsilon_i \varepsilon_j)^{\frac{1}{2}} \quad (5.2)$$

berechnet. Weitere Parameter dieser Kraftfelder sind in Tabelle 5.2 dargestellt.

Tabelle 5.2.: Verwendete LENNARD-JONES-Parameter der Cosolvenzien Harnstoff und TMAO nach dem Modell von Garcia et al.^[119]

Molekül	Atom	Ladung	$\sigma/\text{\AA}$	$\varepsilon/\text{kJ mol}^{-1}$
Harnstoff ^[117]	C	0,921	3,77	0,41697
	O	-0,675	3,10	0,55998
	N	-0,693	3,11	0,49995
	H	0,285	1,58	0,08797
TMAO ^[119]	O	-0,780	3,266	0,1526
	N	0,528	2,926	0,2000
	C	-0,312	3,041	0,0676
	H	0,132	1,775	0,0185

5.2. Verwendete Teilchenzahlen

Der zweite osmotische Virialkoeffizient B ist nicht abhängig von der Konzentration der gelösten Teilchen. Da er nach der KIRKWOOD-BUFF-Theorie aus dem Integral der Paarverteilungsfunktion $g(r)$ mit der Gleichung 4.39 berechnet werden kann, sollte diese Funktion auch keine solche Abhängigkeit zeigen. Um dies sicherzustellen, wurde für alle untersuchten Solute eine Reihe von verschiedenen Konzentrationen bei 298 K simuliert und anschließend eine geeignete Teilchenanzahl gewählt. Als Lösungsmittel wurde stets eine Anzahl von 4000 Wassermolekülen verwendet. Eine Konzentrationsreihe für Methan ist zusammen mit dem zeitlichen Verlauf der Methan-Methan-Paarverteilungsfunktion für 128 Methanmoleküle in Abbildung 5.2 dargestellt.

Dabei ist zu beachten, dass eine geringe Teilchenanzahl die mit einer schlechten Statistik einhergeht. Das kann nur bedingt durch eine Erhöhung der Anzahl an simulierten Zeitschritten, auf Kosten der Rechenzeit kompensiert werden. Eine zu hohe Teilchenanzahl andererseits führt zu einer Phasenseparation (siehe Abbildung 5.3), was sich in sehr hohen, nahezu linear abfallenden Werten ohne erkennbare Nahordnung in der Paarverteilungsfunktion widerspiegelt.

Um eine Phasenseparation auszuschließen und die Simulationsdauer kurz zu halten, wurde für jedes Solut eine Teilchenanzahl N im mittleren Bereich zwischen $N = 0$ und der Anzahl, bei der die Phasenseparation beobachtet wurde, gewählt. Die verwendeten Teilchenzahlen sind in Tabelle 5.3 aufgelistet.

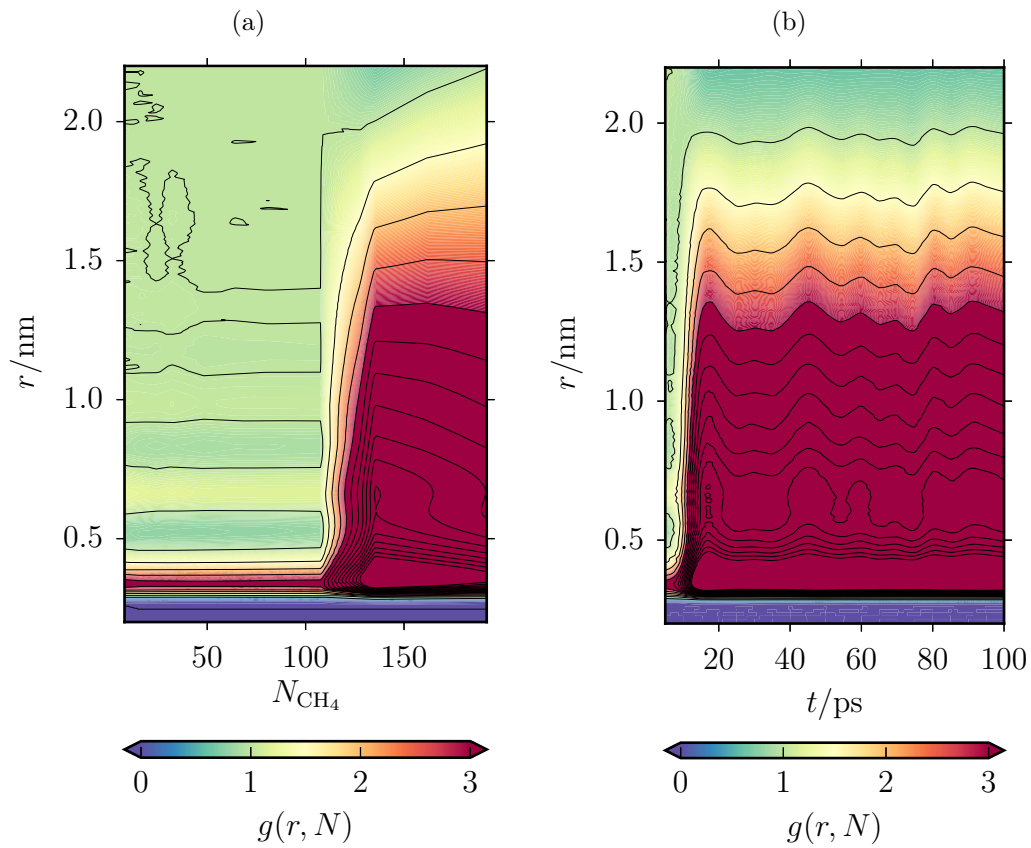


Abbildung 5.2.: Paarverteilungsfunktionen $g(r)$ für Methan, gelöst in 4000 Wassermolekülen als Funktion der Anzahl der Methanteilchen (a) und für 128 Methanteilchen als Funktion der Zeit (b).

Tabelle 5.3.: Anzahl gelöster Moleküle in Simulationen mit je 4000 Wasser Molekülen

Solut	Teilchenanzahl
CH_4	48
Ar	81
Xe	81
Hg	108
CH_3OH	48
Harnstoff	108
TMAO	100

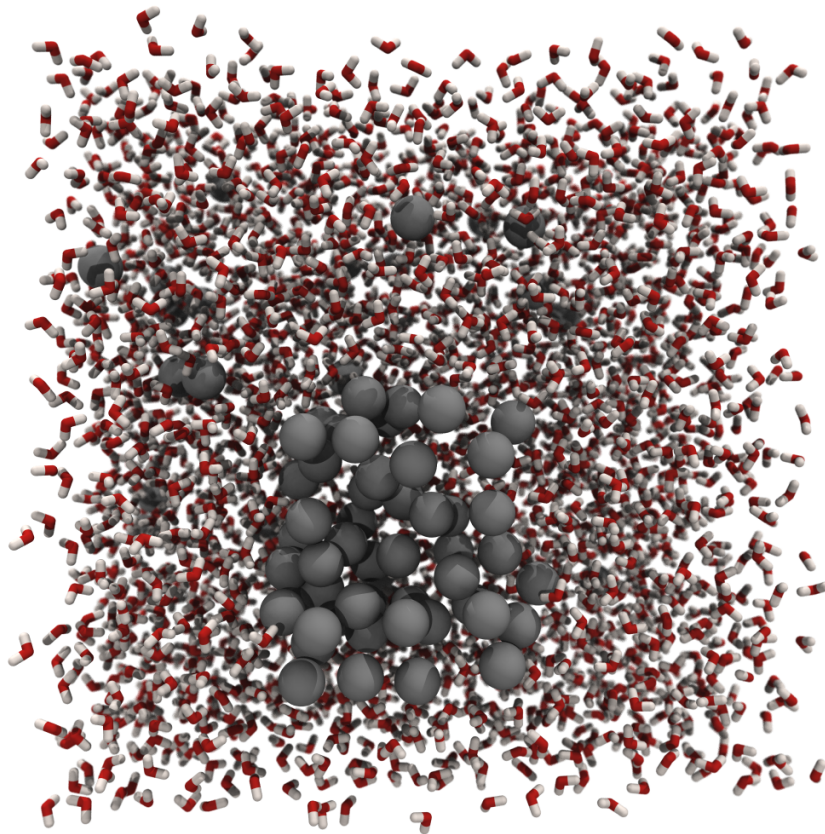


Abbildung 5.3.: Ausschnitt (relativer Boxvektor $|\vec{z}_{\text{rel}}| > 0,26$) einer Simulationsbox von 108 Methanteilchen in TIP4P Wasser. Sauerstoffatome sind in rot, Wasserstoff weiß und Methan in grau dargestellt. Eine Phasentrennung ist erkennbar durch eine Agglomeration von Methan in der Mitte der Abbildung.

6. Berechnung des zweiten osmotischen Virialkoeffizienten

Zur Berechnung des zweiten osmotischen Virialkoeffizienten wurde die Methan-Methan-Paarverteilungsfunktion $g(r)$ nach Gleichung 4.39 integriert. Dies geschah für n Werte von $g(r_0)$ bis $g(r_n)$ numerisch mit der summierten SIMPSON-Regel.

$$\int_{r_0}^{r_n} g(r) dr \approx \frac{r_n - r_0}{3n} \left(g(r_0) + 4 \sum_{j=1}^{\frac{n}{2}} g(r_{2j-1}) + 2 \sum_{j=1}^{\frac{n}{2}-1} g(r_{2j}) + g(r_n) \right) \quad (6.1)$$

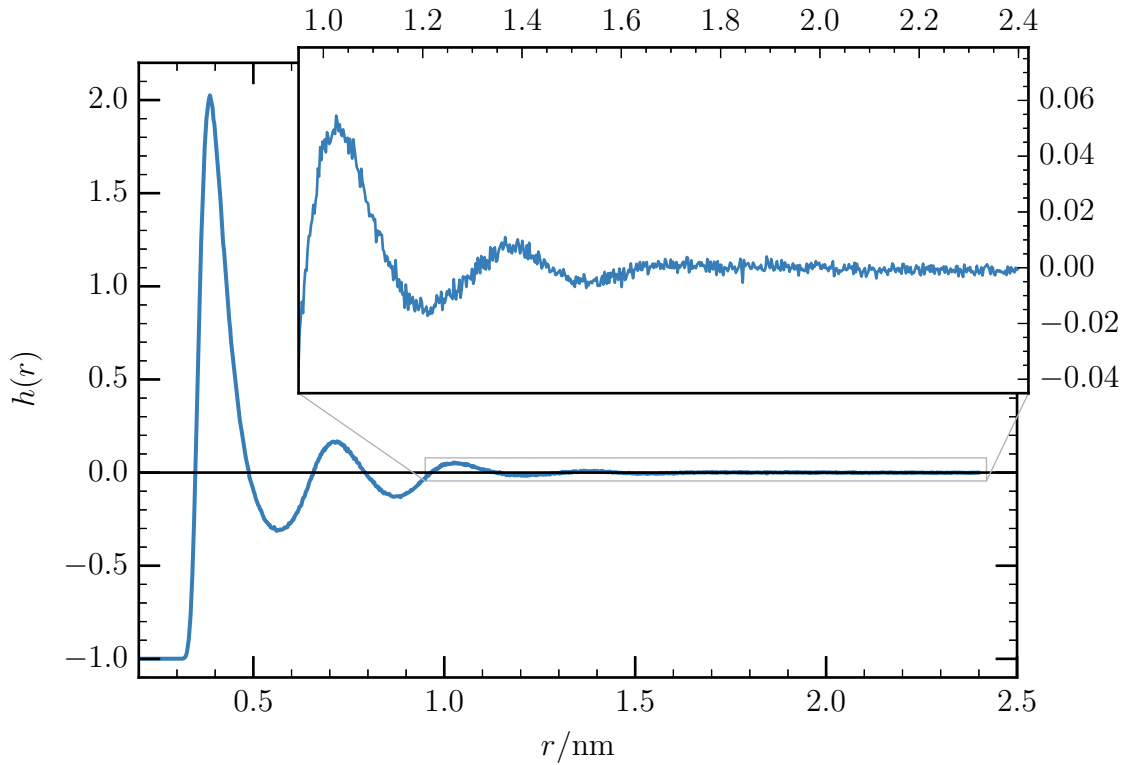
Da Teilchenzahl und Größe der Simulationsbox durch die verfügbare Rechenleistung Grenzen gesetzt sind, ist auch die Genauigkeit der Paarverteilungsfunktion begrenzt. Darum ist besonders bei großen Abständen die Fluktuation der Teilchenzahldichte hoch und eine numerische Integration nur ungenau möglich (siehe Abbildung 6.1).

Außerdem stellt die Simulationsbox nur einen begrenzten Ausschnitt der Flüssigkeit dar, weshalb die Werte nur bis zu einem Wert von $r = \frac{1}{2}l_B$, der halben Boxlänge integriert werden können. Die benötigte obere Integrationsgrenze in Gleichung 4.39 ist allerdings ∞ . R. Evans et al. haben gezeigt, dass die Paarverteilungsfunktion für große Abstände durch eine exponentiell abfallende Kosinusfunktion angenähert werden kann.^[120,121]

$$r \cdot h_{\text{fit}}(r) = A \exp\left(-\frac{r}{\xi}\right) \cos(ar - \theta) \quad (6.2)$$

Dabei wurden die Werte für A , ξ , a und θ angepasst, sodass das mittlere Abweichungsquadrat zu der Paarverteilungsfunktion minimiert wurde. Durch diese Anpassung der Fit-Funktion $h_{\text{fit}}(r)$ (Abbildung 6.2) ist eine genaue Integration auch für große Abstände möglich.

Die begrenzte Anzahl an Solutmolekülen führt jedoch dazu, dass der Grenzwert nicht, wie für ein unendlich großes System, gegen $\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1$ konvergiert, sondern geringfügig davon abweicht (siehe Abbildung 6.2). Um dies auszugleichen wurde ein


 Abbildung 6.1.: Zu integrierende Paarverteilungsfunktion $g(r)$.

Korrekturterm $(1 - \frac{c}{N})^{-1}$ ^[122] eingeführt, welcher die Teilchenzahl N und den anzupassenden Faktor c enthält. Dieser Korrekturfaktor c ist abhängig vom jeweils betrachteten System und wird jeweils durch Anpassung an die Paarverteilungsfunktion ermittelt. Diese Anpassung erfolgte über die Minimierung des mittleren Abweichungsquadrats der Paarverteilungsfunktion zur Fit-Funktion. Dieses wurde mit der Formel

$$\left\langle \left(\left(\frac{g(r)}{1 - \frac{c}{N}} - 1 \right) - h_{\text{fit}}(r) \right)^2 \right\rangle \quad (6.3)$$

berechnet. Für jeden Schritt der Minimierung erfolgte dabei eine Anpassung von $h_{\text{fit}}(r)$ wie oben beschrieben. Der Korrekturfaktor c bewirkt eine Skalierung der Paarverteilungsfunktion (siehe Abbildung 6.3), sodass die Daten gegen $\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1$ ^[122–124] konvergieren. Dabei ist zu beachten, dass schon sehr kleine Änderungen am Wert c einen signifikanten Einfluss auf das Ergebnis haben kann, da die integrierten Werte mit dem Faktor r^2 multipliziert werden. Die Anpassungsparameter A , ξ , a , θ und c für das System Methan, gelöst in Wasser bei 238 K bis 373 K sind in Tabelle

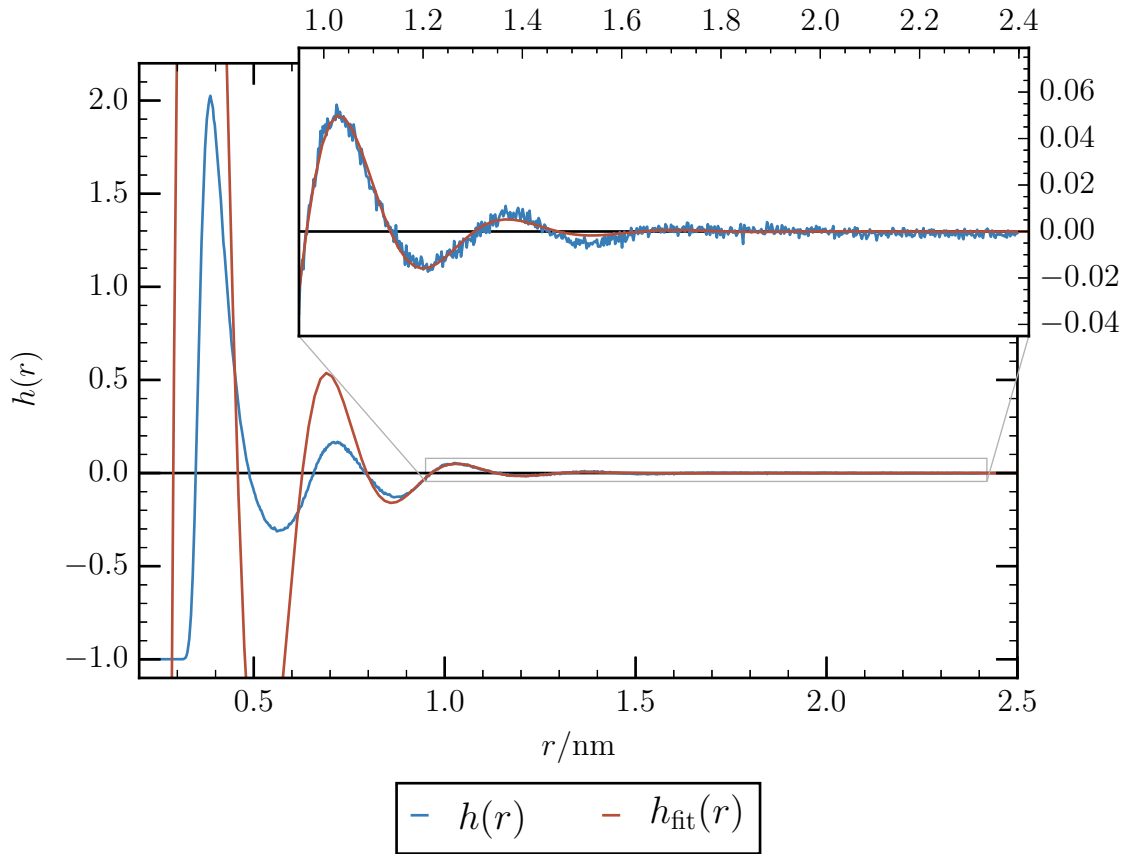


Abbildung 6.2.: Anpassung $h_{\text{fit}}(r)$ an die Paarverteilungsfunktion $h(r)$.

6.1 dargestellt.

Da die Fit-Funktion die Paarverteilungsfunktion für geringe Abstände nicht richtig wiedergibt, wurde ein Trennwert r_c für den Abstand eingeführt, ab welchem die angepassten statt der ursprünglich berechneten Werte integriert wurden. Der Virialkoeffizient B wurde daher aus dem Beitrag der kurzen Abstände B_s und jenem der langen Abstände B_l additiv zusammengesetzt.

$$B(r_c) = B_s(r_c) + B_l(r_c) \quad (6.4)$$

mit

$$B_s(r_c) = -2\pi \int_0^{r_c} \left(\frac{g(r)}{1 - \frac{c}{N}} - 1 \right) r^2 dr \quad (6.5)$$

$$B_l(r_c) = -2\pi \int_{r_c}^{\infty} \frac{A}{r} e^{\frac{-r}{\xi}} \cos(ar - \theta) r^2 dr \quad (6.6)$$

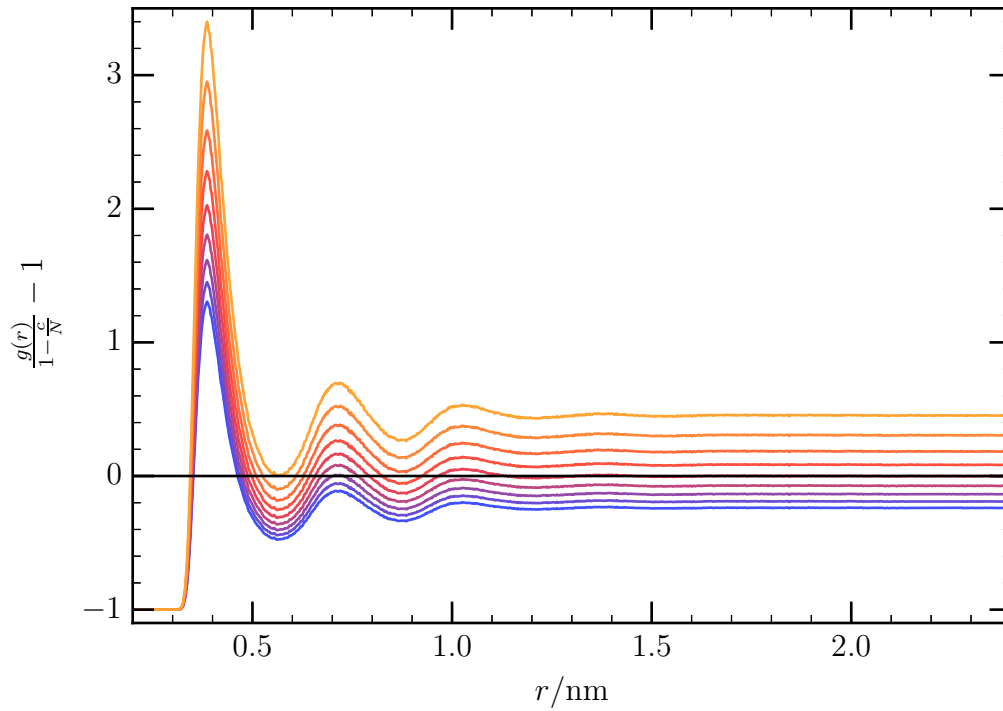


Abbildung 6.3.: Angepasste Paarverteilungsfunktion nach der Gleichung $\frac{g(r)}{1-\frac{c}{N}} - 1$ mit Korrekturfaktoren von $c = -15$ (blau) bis $c = 15$ (gelb) und einer Anzahl von Methanmolekülen von $N = 48$.

Für den Trennwert r_c wurde zunächst der Abstand zwischen dem zweiten Minimum und dem dritten Maximum der Paarverteilungsfunktion gewählt, was bei dem System Methan in TIP4P/2005-Wasser bei 298 K etwa 0,94 nm entspricht. Dieser Wert für r_c wurde so ausgewählt, da ab diesem Abstand die Funktion $h_{\text{fit}}(r)$ gut an die aus den Simulationsdaten erhaltene Funktion $h(r)$ angepasst werden konnte. Sobald die Anpassung der Funktion $h_{\text{fit}}(r)$ und des Faktors c geschehen war, wurde die Summe $B(r_c) = B_s(r_c) + B_l(r_c)$ für den Trennwert $r_c = 0,94$ nm berechnet.

Um die statistische Genauigkeit der Daten beurteilen zu können, wurde jeweils für Intervalle von 0,5 ns der Simulation eine Paarverteilungsfunktion erstellt, aus der dann $B(0,94 \text{ nm})$ berechnet wurde. Anhand dieser Daten wurde die Standardabweichung σ ermittelt und in Abbildung 6.4 dargestellt.

Die Standardabweichung für die Daten bei 238 K ist besonders hoch, da bei dieser Temperatur die Dynamik des Systems besonders langsam ist, was sich in einem Diffusionskoeffizienten von $D < 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ zeigt (siehe Abbildung 6.5) und dazu führt, dass die Methanteilchen nicht so oft von einer Kavität der Wasserstruktur in eine benachbarte wechseln.

Tabelle 6.1.: Anpassungsparameter für die Funktion $h_{\text{fit}}(r)$ für das System Methan in Wasser mit dem TIP4P/2005-Wassermodell.

T/K	A	ξ	a	θ	c
238	2,512 320	0,366 967	17,487 635	18,408 203	−0,797 00
258	4,172 330	0,287 627	17,708 234	18,635 481	−0,496 10
278	4,665 433	0,260 657	18,041 551	18,973 422	−0,142 41
298	6,428 916	0,227 518	18,041 109	18,992 018	−0,011 80
318	5,599 816	0,222 573	18,312 830	19,277 387	0,026 09
338	6,501 704	0,204 503	18,347 679	19,376 826	0,105 11
358	6,874 955	0,192 541	18,392 047	19,486 632	0,205 50
373	6,017 070	0,190 453	18,387 234	19,529 760	0,077 90

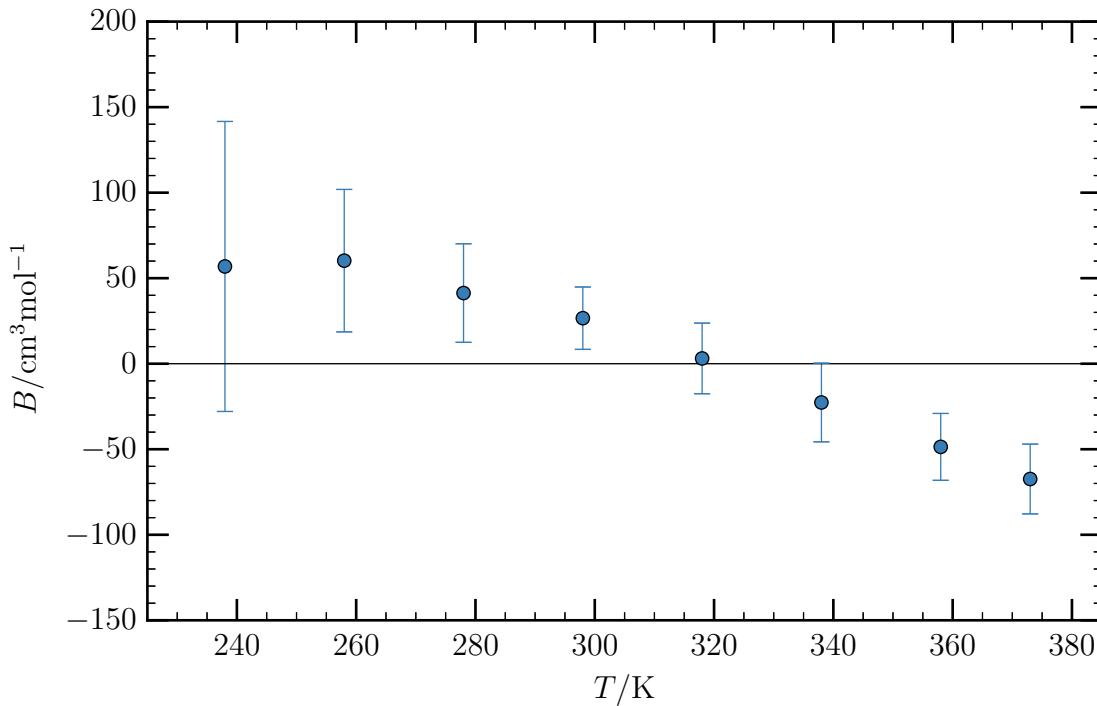


Abbildung 6.4.: Berechnete Werte für den zweiten osmotischen Virialkoeffizienten von Methan, gelöst in Wasser mit dem TIP4P/2005 Wassermodell.

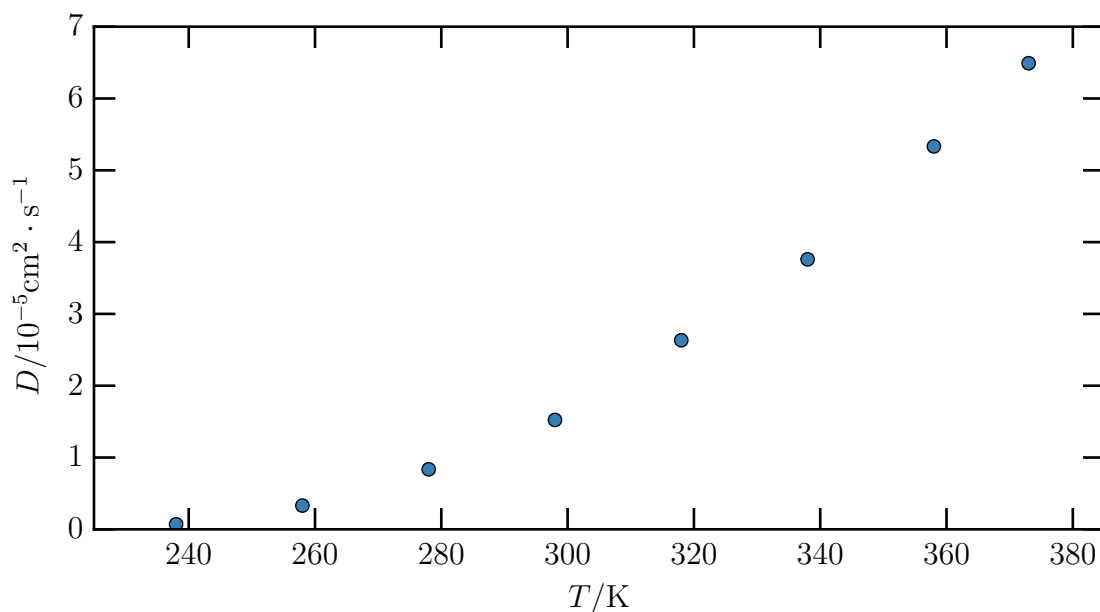


Abbildung 6.5.: Diffusionskoeffizienten für Methan, gelöst in Wasser.

Die Auftragung der berechneten Werte $B(r_c)$ gegen den Trennwert r_c zeigt insbesondere für tiefe Temperaturen keine Konvergenz (siehe Abbildung 6.6). Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Paarverteilungsfunktion kein ideal asymptotisches Verhalten zeigt und damit durch die Fitfunktion $h_{\text{fit}}(r)$ nicht korrekt beschrieben werden kann. Um eine mögliche Abhängigkeit des Ergebnisses von dem gewählten Trennwert r_c zu minimieren, wurde die Summe $B(r_c) = B_s(r_c) + B_l(r_c)$ für jeden berechneten Wert von $h(r)$ ab einem Abstand zwischen zweitem Minimum und drittem Minimum berechnet und der arithmetische Mittelwert als Ergebnis dargestellt. Dadurch ergibt sich eine Funktion $B(r_c)$ mit $0,94 \text{ nm} \leq r_c \leq 2,4 \text{ nm}$.

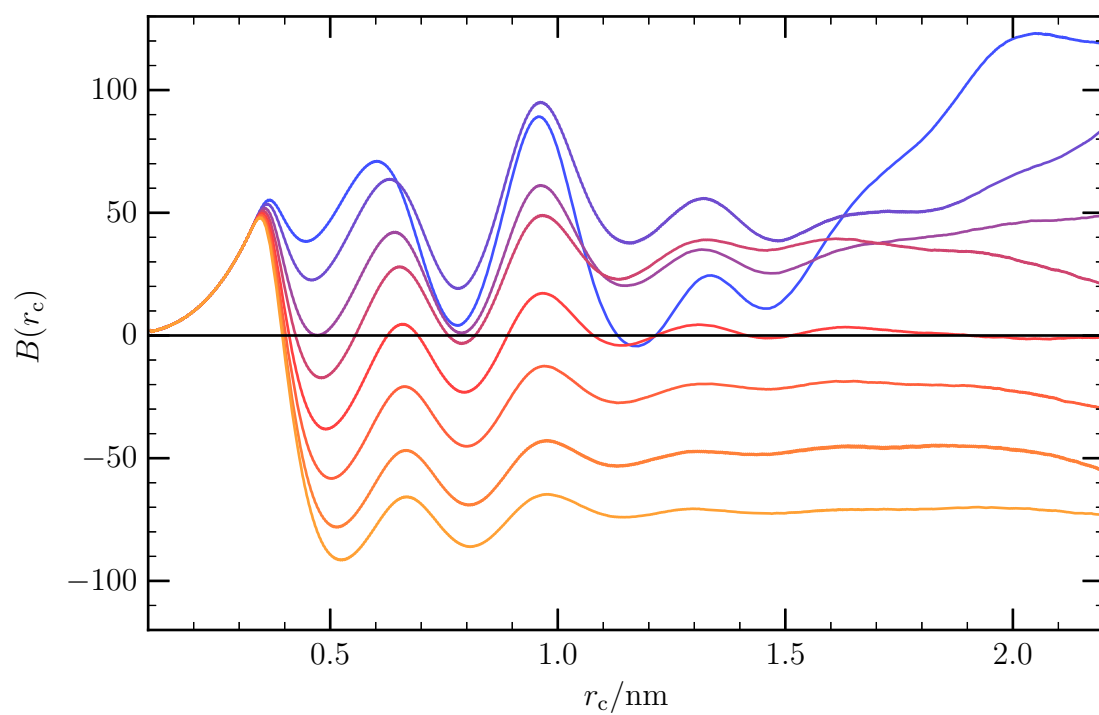


Abbildung 6.6.: Zweiter osmotischer Virialkoeffizient $B(r_c)$ als Funktion des Trennwertes r_c für die Temperaturen 238 K (blau) bis 373 K (gelb).

7. Temperaturabhängigkeit des zweiten osmotischen Virialkoeffizienten

Nachfolgend werden die Ergebnisse aus den Simulationen und daraus berechneten zweiten osmotischen Virialkoeffizienten vorgestellt und interpretiert. Dabei wird zunächst das Temperaturverhalten für Methan mit Variation der Wassermodele und für das TIP4P/2005 Modell mit Variation der gelösten Teilchen beschrieben.

Der zweite osmotische Virialkoeffizient B von Methan, gelöst in Wasser, wurde aus den Methan-Methan-Paarverteilungsfunktionen, wie sie in Abbildung 7.1 dargestellt sind, für Temperaturen von 238 K bis 373 K berechnet.

Die Paarverteilungsfunktionen zeigen mit steigender Temperatur eine schwächere Ausprägung der lokalen Extrema und eine leichte Verschiebung derselben zu höheren Abständen. Dabei sticht besonders die Paarverteilungsfunktion bei 238 K heraus, bei welcher das erste Minimum und das zweite Maximum weiter verschoben sind und das zweite und dritte Maximum höher liegen, als das aus dem Vergleich mit Paarverteilungsfunktionen bei höheren Temperaturen zu vermuten ist.

Tabelle 7.1.: Berechnete zweite osmotische Virialkoeffizienten B für Methan gelöst in Wasser mit Verwendung des TIP4P/2005-Wassermodells.

T/K	$B/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	
238	80	± 100
258	60	± 40
278	40	± 19
298	31	± 19
318	1	± 7
338	-23	± 11
358	-50	± 13
373	-72	± 4

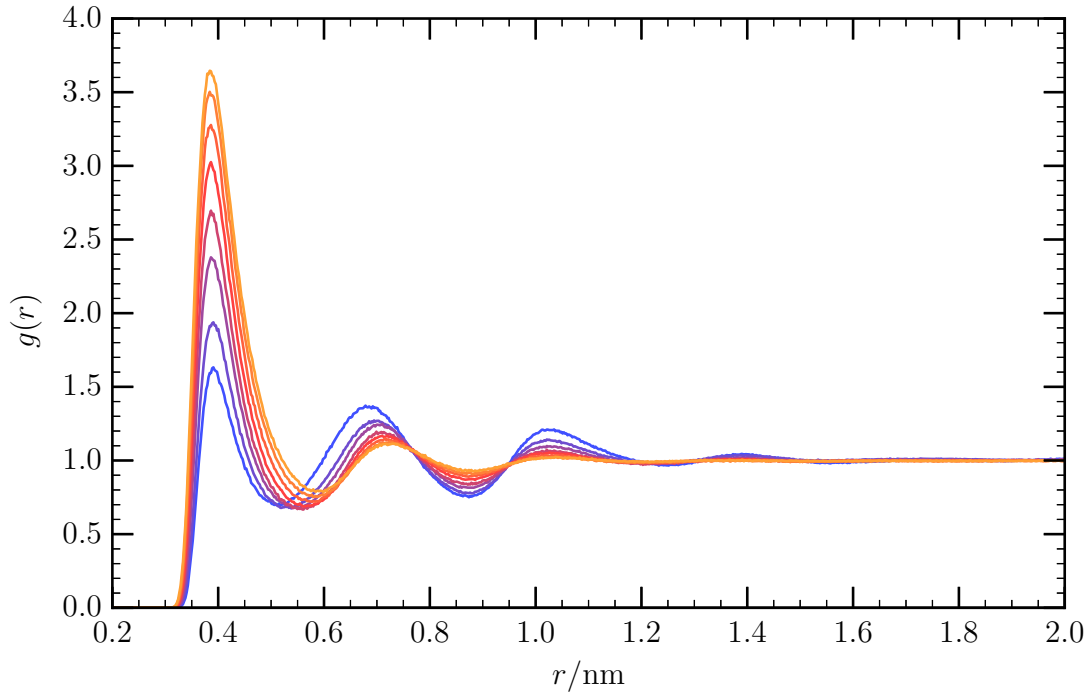


Abbildung 7.1.: Methan-Methan-Paarverteilungsfunktionen für Methan in Wasser mit dem TIP4P/2005-Wassermmodell für die Temperaturen 238 K (blau) bis 373 K (gelb).

Aus den Paarverteilungsfunktionen wurde B nach dem in Abschnitt 6 beschriebenen Verfahren berechnet. Die so erhaltenen Werte, sind in Tabelle 7.1 und Abbildung 7.2 aufgetragen. Das beobachtete Temperaturverhalten der zweiten osmotischen Virialkoeffizienten zeigt mit steigender Temperatur stetig abnehmende Werte für B . Dabei sind die Werte bei niedrigen Temperaturen positiv, bei etwa 298 K ist $B = 0$ und bei hohen Temperaturen sind die Werte mit wachsendem Betrag negativ.

Verglichen werden die Daten mit früheren Arbeiten von Watanabe et al.,^[127] Lüdemann et al.^[26] und Koga^[126] welche die Werte aus molekulardynamischen Simulationen erhalten haben, sowie Kennan et al.^[125] und zum Teil auch Lüdemann et al.,^[26] welche die Löslichkeiten von Methan gemessen haben. Die experimentelle Ermittlung des zweiten osmotischen Virialkoeffizienten für Methan gelöst in Wasser ist aufgrund der geringen Werte für die Löslichkeit^[128] nur mit einer sehr geringen Genauigkeit möglich,^[125] was zu einer weiten Streuung der Daten führt. Neuere Daten aus Simulationen weisen dagegen weniger Streuung und eine gute Übereinstimmung mit den hier vorgestellten Daten auf, weshalb angenommen werden kann, dass die Methode gut geeignet ist, um den zweiten osmotischen Virialkoeffizienten

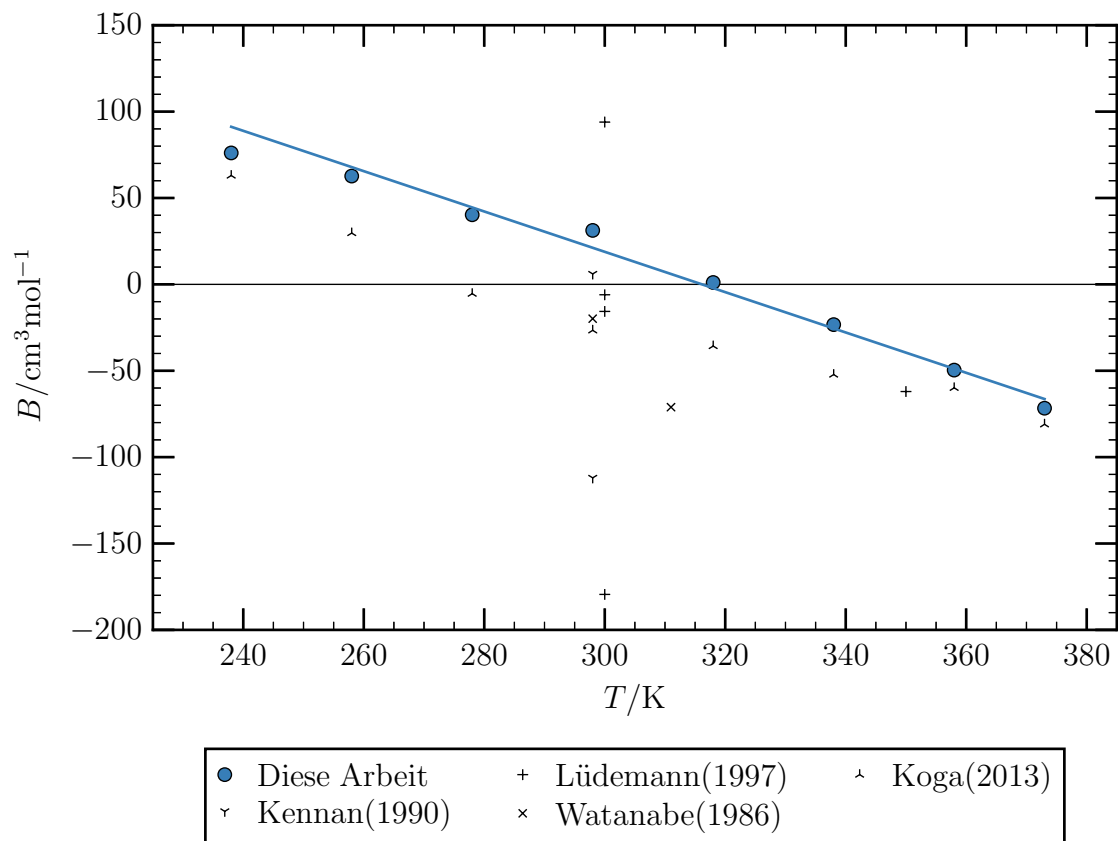


Abbildung 7.2.: Berechnete zweite osmotische Virialkoeffizienten B für Methan LJ-Teilchen gelöst in Wasser im Vergleich zu früheren Untersuchungen.^[26,125–127]

zu berechnen und Temperaturabhängigkeit zu bestimmen.

Sieht man sich das Verhalten der Lösung im molekularen Maßstab an, so findet man bei niedrigen Temperaturen und entsprechend größerem, positivem zweiten osmotischen Virialkoeffizienten B eine größere Tendenz der Methanteilchen separiert vorzuliegen. Andererseits tendieren die gelösten Teilchen bei höheren Temperaturen und geringerem, negativem B dazu in Kontakt zu treten. Da der zweite osmotische Virialkoeffizient eine Paarwechselwirkung beschreibt, wird mit diesem Koeffizienten eine effektive Nettowechselwirkung zwischen zwei gelösten Teilchen wiedergegeben.^[102,107] Diese effektive Wechselwirkung ist bei positiven Werten des zweiten osmotischen Virialkoeffizienten repulsiv und bei negativen Werten desselben attraktiv mit einem Nulldurchgang bei etwa 318 K, bei dem sich die attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen gegenseitig aufheben. Bei dieser Temperatur verhalten sich die gelösten Teilchen ideal, weshalb sie in Analogie zu der BOYLE-Temperatur

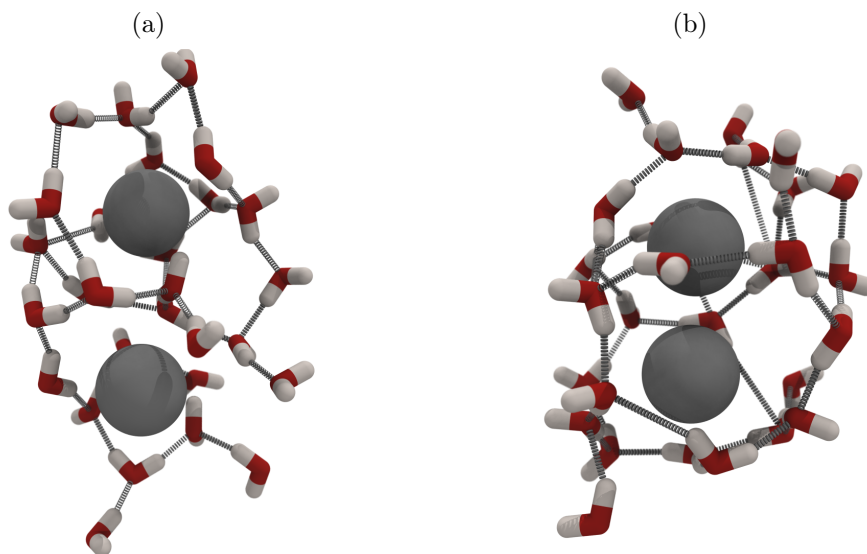


Abbildung 7.3.: Zwei Zustände von Methan, gelöst in Wasser: Ein Zustand, bei dem die Teilchen getrennt voneinander vorliegen (a) und ein Zustand, bei dem die Teilchen direkt benachbart vorliegen (b).

von Gasen steht. Die Wechselwirkung resultiert aber nicht allein aus den Wechselwirkungen des gelösten Teilchens, sondern wird auch durch das Lösungsmittel gesteuert.^[35] So sind etwa die Wechselwirkungen zwischen zwei Methanteilchen, gegeben durch die LENNARD-JONES-Parameter $\sigma = 3,73 \text{ \AA}$ und $\varepsilon = 1,22 \text{ kJ/mol}$, bei geringen Abständen stets repulsiv. Betrachtet man ein Paar aus zwei gelösten Methanteilchen und deren Wasserumgebung, so kann man zwei Zustände voneinander abgrenzen.

1. Ein Zustand, bei dem die Teilchen getrennt voneinander vorliegen: Beide Methanteilchen haben ihre eigene Solvathülle und zwischen ihnen befindet sich mindesten eine dünne Schicht aus Wassermolekülen (Abbildung 7.3 (a)).
2. Ein Zustand, bei dem die Teilchen direkt benachbart vorliegen: Beide Methanteilchen teilen eine gemeinsame Solvathülle und zwischen ihnen befindet sich kein Wassermolekül (Abbildung 7.3 (b)).

Die Stabilität dieser beiden Zustände wurde bereits mehrfach untersucht^[13,34] und wird in der Regel mit der *hydrophoben Solvation* erklärt. Dabei wird dadurch, dass sich die Wassermoleküle neu orientieren müssen, um einen Hohlraum für das Methanmolekül zu schaffen, ein Enthalpiebeitrag benötigt, der aber durch den Gewinn an Entropie kompensiert werden kann. Dies liegt in der wasserstoffbrückengebundenen Struktur begründet, die Wassermoleküle um ein Methanmolekül bilden.

Zur Darstellung der Änderungen in der Paarverteilungsfunktion, die sich aus der Änderung der Temperatur ergeben, ist in Abbildung 7.4 die Differenz der Funktionen $g(r)_{258\text{ K}} - g(r)_{358\text{ K}}$ dargestellt. Hierbei zeigen sich Änderungen besonders

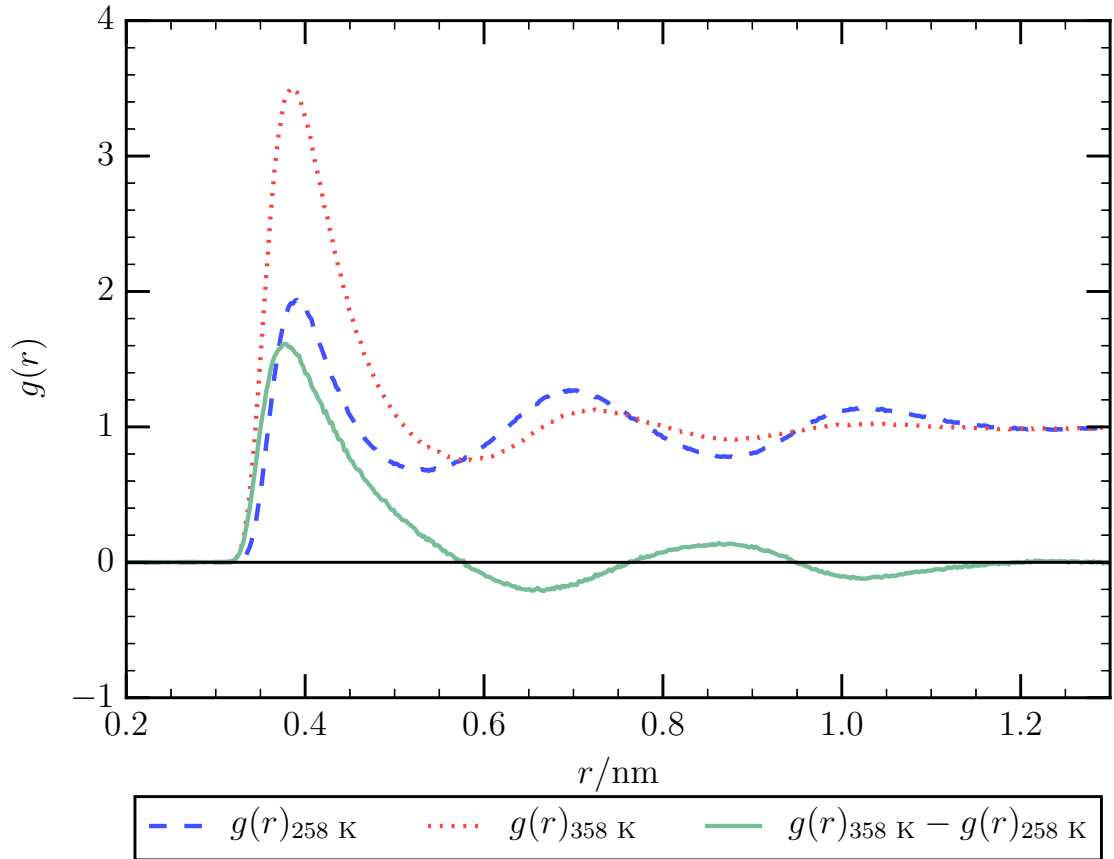


Abbildung 7.4.: Vergleich der Paarverteilungsfunktionen $g(r)$ für die Temperaturen 258 K und 358 K und die Differenz dieser Paarverteilungsfunktionen.

für das erste Maximum, also Methan-Paare, die in direktem Kontakt stehen. Die Änderung in diesem Bereich ist positiv, was im Einklang mit dem beobachteten Temperaturverhalten des zweiten osmotischen Virialkoeffizienten steht.

7.1. Struktur der Solvathülle

In dem betrachteten System von Methan, gelöst in Wasser, bieten sich für ein Wassermolekül zwei mögliche Wechselwirkungspartner: die unpolaren Methanteilchen und die polaren Wassermoleküle. Letztere Wechselwirkung ist zudem durch die Bildung von Wasserstoffbrücken sehr stark und wird daher bevorzugt. Dabei lässt es die Größe eines Methanteilchens zu, dass jedes benachbarte Wassermolekül vollständig in das Wasserstoffbrückennetzwerk eingebunden bleibt. Die Struktur, welche Wasser dabei bildet, sollte der von Eis oder einem Käfig ähneln und stellt so die Vorstufe zu Methanhydraten dar.^[36,37,129]

A. Geiger hat die Anordnung der Wassermoleküle um ein unpolares Teilchen mit Hilfe von Molekulardynamischen Simulationen untersucht.^[15] Dabei wurde die Orientierung der Wassermoleküle in einem bestimmten Abstand zu dem gelösten Teilchen dargestellt. Erweitert man diese Methode und stellt zusätzlich auch die Abstandsabhängigkeit der Orientierung dar, so kann nicht nur die erste Solvathülle genauer dargestellt, sondern auch eine eventuelle Strukturierung bei größeren Abständen festgestellt werden. Dafür wird die Wahrscheinlichkeitsdichte der Orientierung der O-H-Bindung in Bezug Methanzentrum in Abhängigkeit zum Abstand des Sauerstoffatoms zum Methanmolekül aufgetragen (siehe Abbildung 7.5). Für jedes Methanmolekül wird der Abstand zu jedem Sauerstoffatom berechnet, sowie der Kosinus beider Winkel, welche Methanteilchen, Sauerstoffatom und Wasserstoffatome aufspannen. Da dabei pro Zeitschritt 384000 Winkel und 192000 Abstände zu berechnen sind wurde dies nur für die 25000 letzten Zeitschritte einer Simulation durchgeführt. Die Häufigkeit des Auftretens eines Abstands- und Winkelbereiches wird mit r^{-2} gewichtet, da das Volumen des betrachteten Ausschnitts der Kugelschale mit dem reziproken dieses Faktors wächst. Solch eine Untersuchung ist in Abbildung 7.5(a) dargestellt. Summiert man die Werte für die Abstände von $r = 0$ nm bis zum ersten Minimum bzw. vom ersten bis zum zweiten Minimum der Paarverteilungsfunktion, so gibt diese Auftragung die von A. Geiger erhaltenen Daten sehr gut wieder und auch die mittlere Anzahl der nächsten Nachbarn ist mit 17,5 in guter Übereinstimmung (vgl. Abbildung A.13 mit Ref. [15]). Die häufigsten Werte für die Winkel liegen bei $\cos(\alpha) = -0,5$ und $\cos(\alpha) = 1,0$, was einem Winkel von 67° beziehungsweise 0° entspricht. Beschreibt man das Wassermolekül als Tetraeder mit den O-H-Bindungen an zwei Ecken und den Elektronenpaaren an den beiden anderen Ecken (siehe Abbildung 7.7), so ergibt sich aus diesen Daten eine Anordnung mit einer Tetraederfläche parallel zur Methanoberfläche. Da es für eine O-H-Bindung des

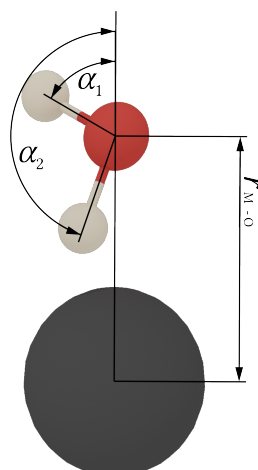


Abbildung 7.5.: Schematische Darstellung der Winkel zwischen Methan und O-H-Bindung α_1 und α_2 und des Abstandes $r_{\text{M-O}}$ zwischen Methan und Sauerstoffatom.

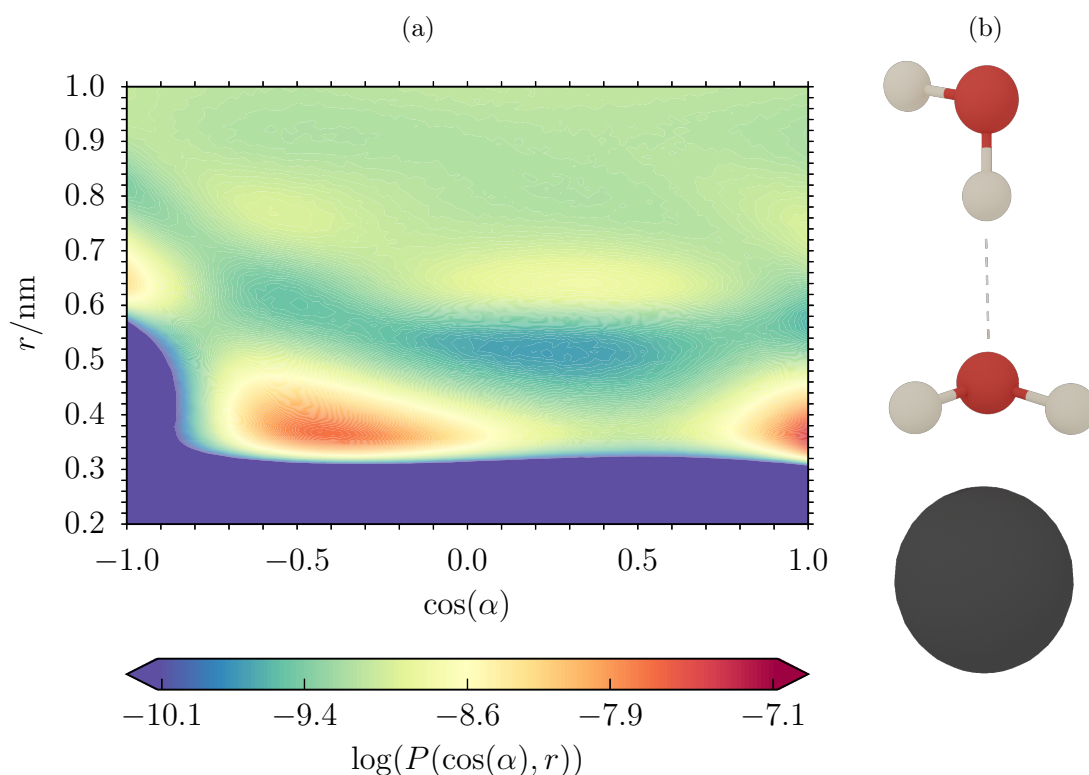


Abbildung 7.6.: Häufigkeitsverteilung des $\text{CH}_4\text{-O-H}$ -Winkels in Abhängigkeit zum $\text{CH}_4\text{-O}$ -Abstand (a) mit häufig auftretenden Werten in rot, seltenen Werten in blau und durchschnittlich oft auftretenden Werten in grün. Daneben eine schematische Darstellung einer häufigen Anordnung von Wassermolekülen zu einem Methanzentrum (b).

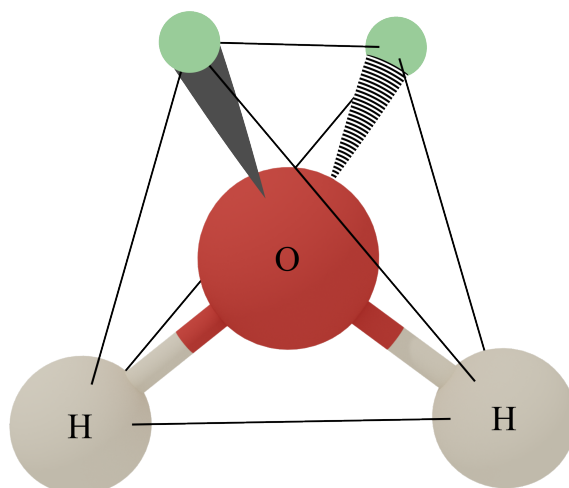


Abbildung 7.7.: Wasser in einer schematischen Darstellung als Tetraeder.

Tabelle 7.2.: Häufigkeit des Auftretens der Me-O-H-Winkel und Me-O-Abstände, bezogen auf ihre Gesamtzahl in der jeweiligen Solvatationsschale.

$\cos(\alpha)$	r/nm	$P/\%$
–1,0 bis 0,5	0,00 bis 0,50	74
0,5 bis 1,0	0,00 bis 0,50	26
–1,0 bis –0,5	0,50 bis 0,74	10
–0,5 bis 1,0	0,50 bis 0,74	30
–1,0 bis 0,5	0,74 bis 1,00	45
0,5 bis 1,0	0,74 bis 1,00	15

Wassermoleküls vier Möglichkeiten für eine Anordnung in diesem Tetraeder gibt, sind die Winkel annähernd einem Verhältnis 3:1 verteilt (siehe Tabelle 7.2). Mit dieser Anordnung ist es möglich, dass jedes der Wassermoleküle trotz der räumlichen Einschränkung durch das Methanmolekül an alle vier Seiten Wasserstoffbrücken ausbildet. Bei einer idealen Tetraedergeometrie würde man die O-H-Vektoren bei genau $\cos(\alpha) = 1,0$ und $\cos(\alpha) = -0,33$ erwarten. Insbesondere letzterer Bereich ist sehr breit mit einem leicht verschobenen Maximum bei $\cos(\alpha) = 0,4$, was zeigt, dass die Wassermoleküle zum Teil leicht gedreht vorliegen und die Wasserstoffbrücken zum Teil gewinkelt sind.

Die der ersten Solvatationsschale direkt benachbarten Wassermoleküle weisen ebenfalls eine deutliche Strukturierung auf. Man kann diese in zwei Unterschalen aufteilen, wobei die erste im Bereich $r = 0,50\text{ nm}$ bis $0,74\text{ nm}$ und die Zweite im Bereich $r = 0,74\text{ nm}$ bis $1,00\text{ nm}$ lokalisiert ist. Die Wassermoleküle der ersten Unterschale orientieren sich derart, dass eine der vier Wasserstoffbrücken-Bindungsstellen

in Richtung Methanzentrum zeigt, während die Wassermoleküle der zweiten Unterschale entgegengesetzt orientiert sind. Da die Orientierung der Wassermoleküle in der zweiten Solvationsschale von den Wasserstoffbrücken zur ersten Schale vorgegeben wird und, ist hier die Strukturierung weniger stark ausgeprägt.

Wie in Abbildung 7.8 erkennbar, ist die Strukturierung des Wassers temperaturabhängig, sodass die Maxima bei höherer Temperatur geringer werden und mit sinkender Temperatur höher. Die Ursache dafür liegt bei erhöhter Mobilität der Moleküle bei höheren Temperaturen und damit stärkere Fluktuationen der Orientierung. Vergleicht man dieses Verhalten mit den erhaltenen Werten für den zweiten osmotischen Virialkoeffizienten B , so wird deutlich, dass mit höherer Temperatur eine Schwächung der Solvathülle eine stärkere Assoziation der Methanteilchen erlaubt. Bei geringer Temperatur dagegen bewirkt die gestärkte Struktur des Wassers eine Bevorzugung des solvenseparierten Zustandes, was Werte von $B > 0$ nach sich zieht.

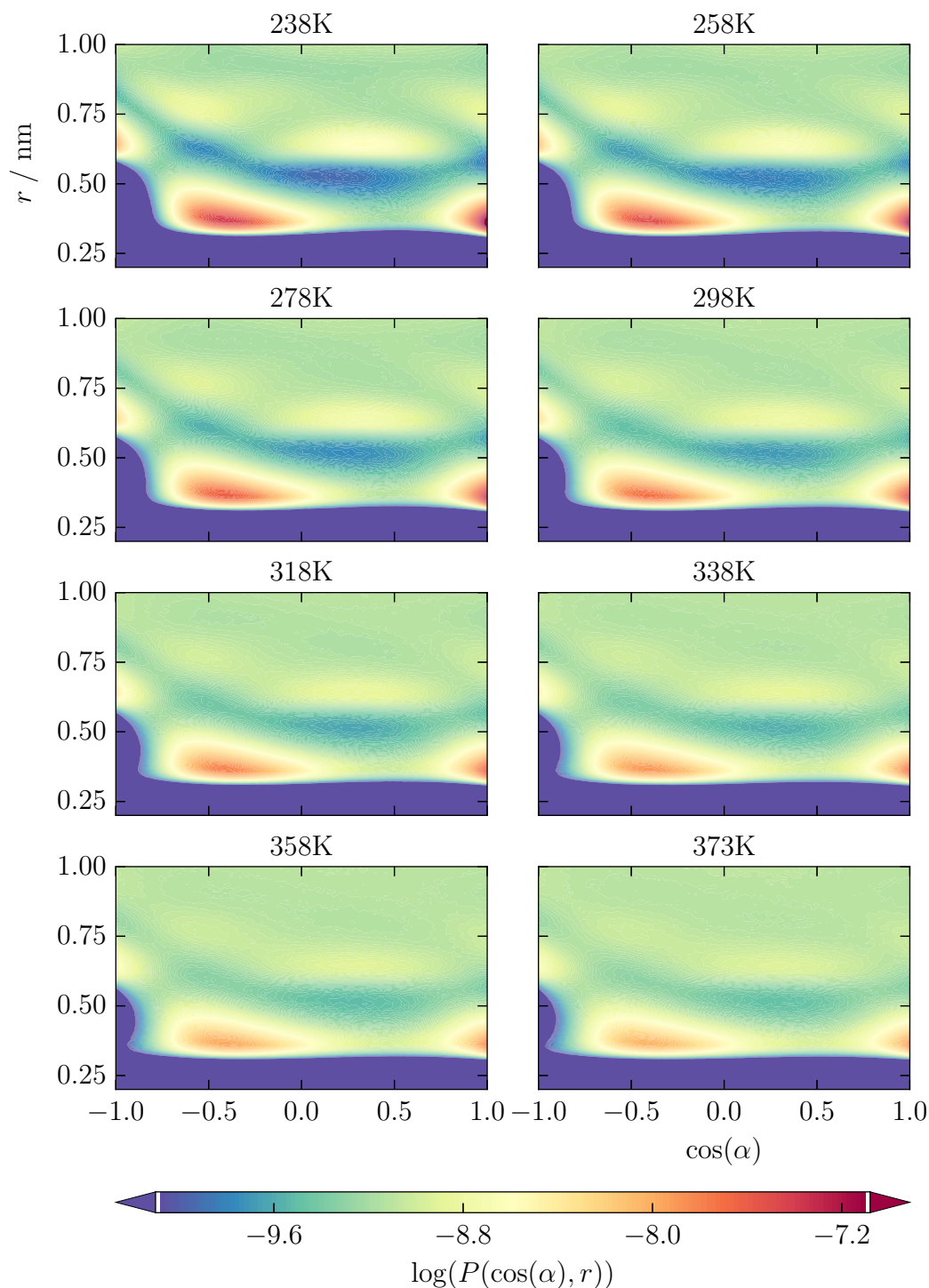


Abbildung 7.8.: Häufigkeitsverteilung des $\text{CH}_4\text{-O-H}$ Winkels in Abhängigkeit zum $\text{CH}_4\text{-O}$ Abstand bei Temperaturen von 238 K bis 373 K im Vergleich.

7.2. Das Cavitypotenzial

Um den solvensvermittelten Anteil der Wechselwirkung zwischen Methanteilchen genauer zu untersuchen, wird das sogenannte *Cavitypotenzial* ermittelt. Dieser Begriff wurde im Zusammenhang der Theorie der hydrophoben Wechselwirkung geprägt. Diese betrachtet das Lösen eines Teilchens in drei Schritten: Zuerst wird ein Hohlraum in der Wasserstruktur gebildet, dann wird das Teilchen in diesen Hohlraum hinein gebracht und zuletzt wird das Wasser neu strukturiert und damit einhergehend setzt die Wechselwirkung zwischen gelöstem Teilchen und Wasser ein.^[14] Ein Anteil der Methan-Methan-Wechselwirkung wird also durch das Lösungsmittel bedingt. Das Potenzial der mittleren Kraft $w(r)$, welches aus der Paarverteilungsfunktion zugänglich ist, kann in zwei Wechselwirkungsanteilen dargestellt werden: Einen Anteil $V(r)$, der aus dem Potenzial der Wechselwirkenden Teilchen besteht und einen Anteil $c(r)$, der aus der Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel resultiert dargestellt werden.

$$w(r) = V(r) + c(r) \quad (7.1)$$

Da das Potenzial der Wechselwirkung der gelösten Teilchen in der Simulation durch das Kraftfeld vorgegeben wird, ist dieses durch das LENNARD-JONES-Potenzial $V^{\text{LJ}}(r)$ definiert. Damit ergibt sich aus der Differenz dieses Potenzials zu dem Potenzial der mittleren Kraft das Potenzial der Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel.

$$g(r) = \exp\left(-\frac{w(r)}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (7.2)$$

$$g^c(r) = \exp\left(-\frac{w(r) - V^{\text{LJ}}(r)}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (7.3)$$

$$= g(r) \cdot \exp\left(\frac{V^{\text{LJ}}(r)}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (7.4)$$

Die daraus erhaltenen Funktion $g^c(r)$ wird in der Form $RT \cdot \ln(g^c(r))$ dargestellt, da dies dem *Cavitypotenzial* aus Gleichung 7.1 entspricht. Diese Darstellung ist in Abbildung 7.9 im Vergleich zu der Funktion $RT \cdot \ln(g(r))$ für Methan gelöst in Wasser bei 298 K gezeigt. Zusätzlich ist das LENNARD-JONES-Potenzial aufgetragen, welches die reine Methan-Methan-Wechselwirkung beschreibt.

Diese Funktionen zeigen, dass ein großer Anteil der Wechselwirkung auf den Einfluss des Wassers zurückgeführt werden kann. Insbesondere für das Kontaktpaar gibt es eine Verschiebung des Minimums zu geringeren Abständen. Das bedeutet, dass die Methanteilchen durch ihre Wasserumgebung näher zusammen gebracht werden, als dies bei reinem Methan der Fall wäre. Wie in Abschnitt 7.1 gezeigt, ist die Wasserumgebung um das hydrophobe Teilchen stark strukturiert, was auch repulsiv wechselwirkende Methanmoleküle nah zusammen bringt und bei hoher Temperatur eine attraktive effektive Nettowechselwirkung bewirkt.

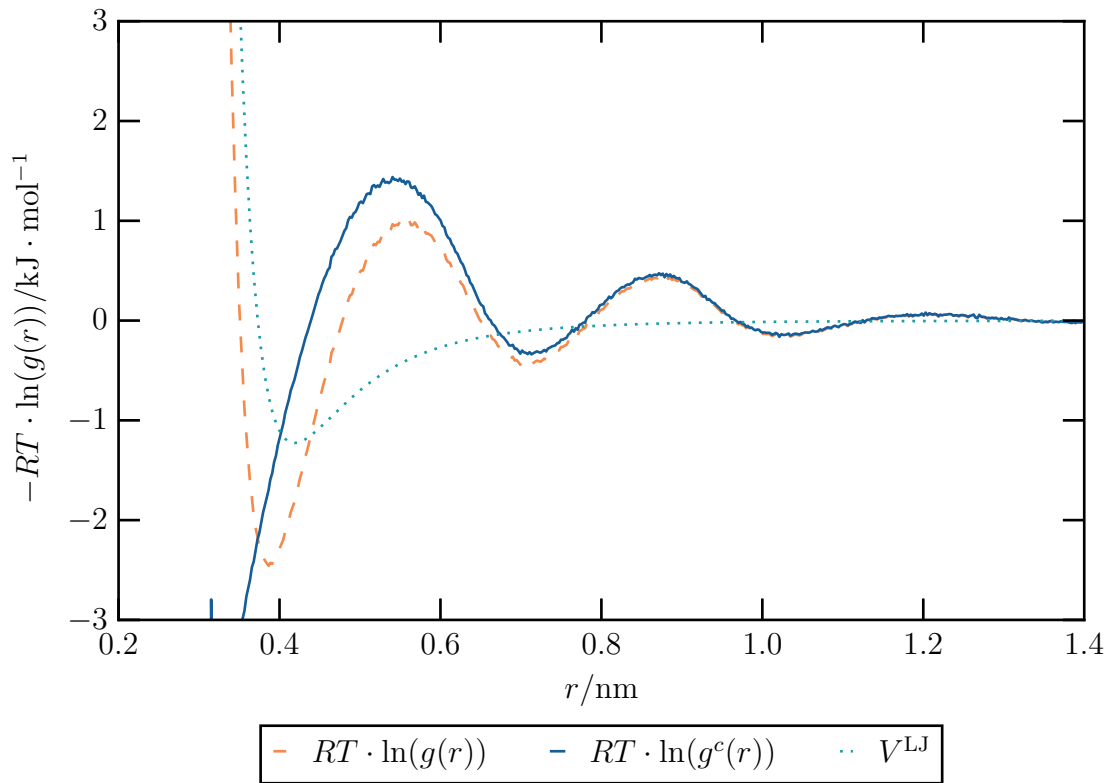


Abbildung 7.9.: Vergleich der logarithmierten Paarverteilungsfunktion aus der Simulation mit der nach Gleichung 7.4 berechneten Funktion $RT \cdot \ln(g^c(r))$ und dem LENNARD-JONES-Potenzial $V^{\text{LJ}}(r)$.

8. Wassermodelle im Vergleich

Um zu untersuchen, welchen Einfluss das verwendete Wassermodell auf den zweiten osmotischen Virialkoeffizienten und insbesondere auf dessen Temperaturabhängigkeit hat, wurde eine Reihe verschiedener starrer Wassermodelle betrachtet. Als Vertreter der Dreizentrenmodelle wurden SPC, SPC/E und TIP3P verwendet, TIP4P-Ew, TIP4P/2005, TIP4P/ ϵ und TIP4P/Ice als Vertreter der Vierzentrenmodelle und das Fünfcentrenmodell TIP5P (siehe Abschnitt 3.3.1). Die Modelle mit gleicher Teilchenzahl sind sich jeweils im Aufbau sehr ähnlich, unterscheiden sich zum Teil aber stark in der Parametrisierung, sodass eine große Bandbreite an gebräuchlichen und möglichst realistischen Wassermodellen gegeben ist.

8.1. Temperaturabhängigkeiten

In den Tabellen 8.1 und 8.2 und in den Abbildungen 8.1 sind die berechneten Werte für den zweiten osmotischen Virialkoeffizienten für die genannten Wassermodelle dargestellt.

Die Werte bei tiefen Temperaturen, nahe dem Schmelzpunkt unterliegen starken Schwankungen, da die Mobilität der Teilchen stark eingeschränkt ist (Siehe Abbildung A.2). Dies gilt in besonderem Maße für die Wassermodelle TIP4P/Ice und TIP5P, bei denen Wassermoleküle bei 238 K eine Dynamik aufweisen, die mit einem amorphen Feststoff vergleichbar ist. Dadurch sind die Hohlräume, in denen sich die Methanteilchen, befinden sehr starr und können nur selten soweit geöffnet werden, dass das gelöste Teilchen in einen benachbarten Hohlraum wechseln kann. So konnten auch bei dieser Temperatur keine aussagekräftigen Werte für den zweiten osmotischen Virialkoeffizienten ermittelt werden.

Zur Vergleichbarkeit des Temperaturverhaltens wurden in Abbildung 8.1 lineare Regressionsgeraden für jede Datenreihe hinzugefügt. Für diese wurden aufgrund der oben beschriebenen Datenlage bei allen Wassermodellen die Werte bei 238 K außen vor gelassen. Die Steigung und damit die Stärke der Temperaturabhängigkeit ist für alle Daten der TIP4P-Modelle und der Dreizentren SPC und SPCE annähernd

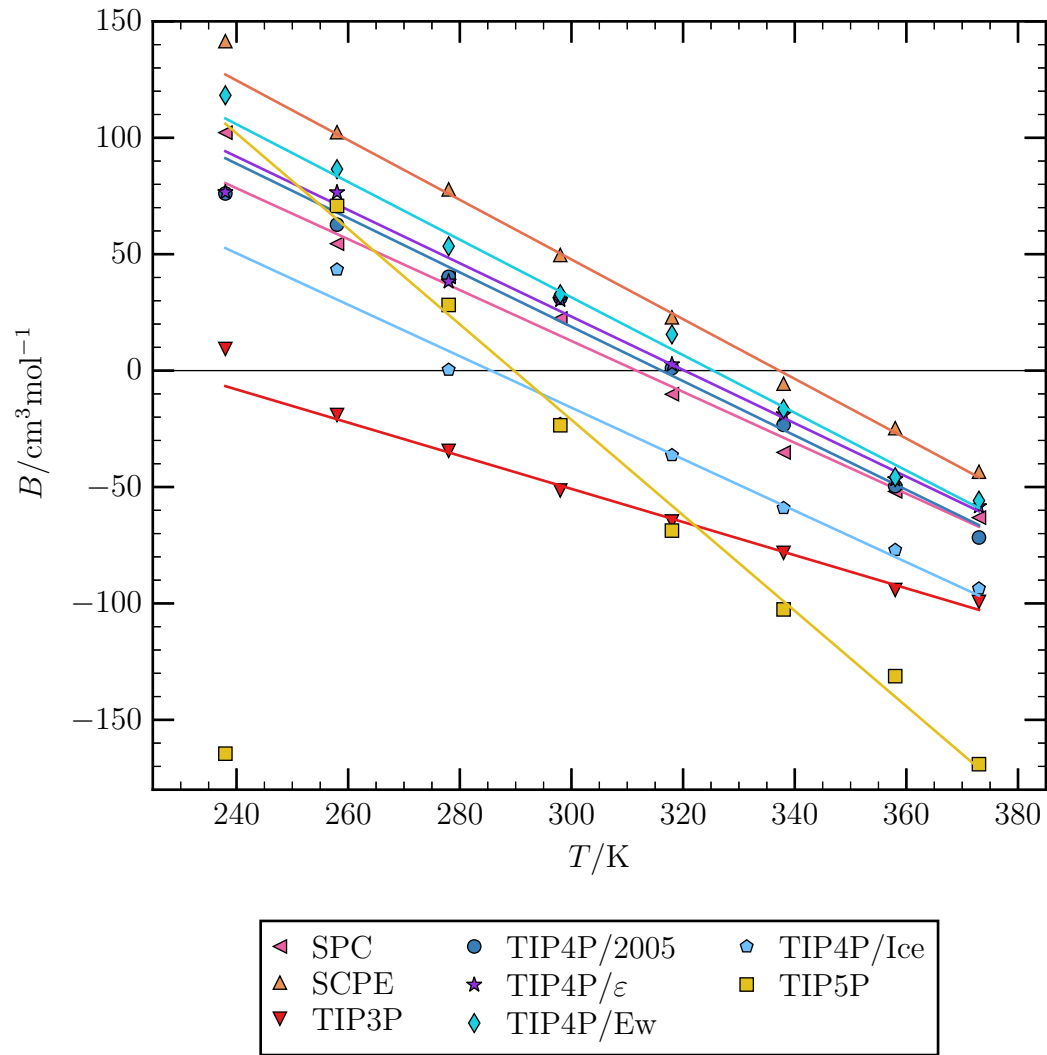


Abbildung 8.1.: Zweiter osmotischer Virialkoeffizient B für Methan in Wasser mit verschiedenen Wassermodellen im Vergleich. Durchgezogene Linien zeigen eine lineare Regression der jeweiligen Datenreihe.

Tabelle 8.1.: Berechnete zweite osmotische Virialkoeffizienten B für verschiedene Vierzentren-Wassermodelle.

T/K	$B/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$							
	TIP4P/EW		TIP4P/2005		TIP4P/ ϵ		TIP4P/Ice	
238	118	± 22	80	± 100	80	± 70		
258	90	± 50	60	± 40	77	± 23	40	± 100
278	53	± 30	40	± 19	38	± 29	0	± 14
298	33	± 18	31	± 19	30	± 9	-23	± 13
318	16	± 7	1	± 7	3	± 13	-36	± 19
338	-16	± 7	-23	± 11	-19	± 7	-59	± 12
358	-46	± 12	-50	± 13	-47	± 7	-77	± 5
373	-56	± 16	-72	± 4	-58	± 7	-94	± 15

Tabelle 8.2.: Berechnete zweite osmotische Virialkoeffizienten B für verschiedene Drei- und Fünfcentren-Wassermodelle.

T/K	$B/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$							
	SPC		SPCE		TIP3P		TIP5P	
238	102	± 29	140	± 40	9	± 21		
258	55	± 20	102	± 25	-19	± 10	70	± 70
278	40	± 6	78	± 9	-34	± 12	30	± 30
298	22	± 5	50	± 9	-52	± 3	-23	± 5
318	-10	± 3	23	± 7	-65	± 4	-69	± 6
338	-35	± 5	-6	± 6	-78	± 6	-103	± 7
358	-52	± 7	-25	± 5	-94	± 5	-131	± 12
373	-63	± 6	-43	± 4	-99	± 6	-169	± 4

gleich. Nur die Daten für das TIP5P-Modell weisen höhere und diejenigen für das TIP3P-Modell eine flachere Steigung auf.

Aber auch die Regressionsgeraden der anderen Wassermodelle unterscheiden sich im Achsenabschnitt und damit in der „BOYLE-Temperatur“ T_B , bei der zweite osmotische Virialkoeffizient $B(T_B) = 0$ ist und die gelösten Teilchen sich ideal verhalten. So zeigen, bis auf die Modelle TIP4P/Ice, TIP3P und TIP5P, alle Wassermodelle positive Werte für B , also repulsive effektive Nettowechselwirkungen zwischen den Methanteilchen bei Temperaturen über 278 K. Bei 258 K, einer Temperatur unter dem experimentellen Schmelzpunkt von Wasser, zeigen auch die Modelle TIP4P/Ice und TIP5P positive Werte.

Unabhängig von der Anzahl an Wechselwirkungszentren haben alle hier untersuchten Wassermodelle gemeinsam, dass das Sauerstoffatom als LENNARD-JONES-Zentrum fungiert (siehe Abbildung 3.5). Die TIP4P-Wassermodelle unterscheiden sich nur wenig in dem LENNARD-JONES-Parameter σ und mit Ausnahme des Modells TIP4P/Ew auch kaum im Parameter ε . Die Ladung und der Abstand zwischen virtuellem Zentrum und Sauerstoffatom und damit die Ladungsverteilung und das Dipolmoment unterscheiden sich jedoch bei den Modellen (siehe Tabelle 3.2). Da die Orientierung der Wassermoleküle von der Ladungsverteilung bestimmt wird, können durch diese deutliche Veränderungen in der Struktur bedingt werden. C. Vega et al. haben umfassende Vergleiche verschiedener Wassermodelle vorgenommen um zu bewerten, wie genau diese experimentell ermittelte Eigenschaften wiedergegeben werden.^[130,131] Auf ähnliche Weise wurde auch das Kraftfeld TIP4P/ ε von R. Fuentes-Azcatl et al. mit dem TIP4P/2005-Kraftfeld verglichen.^[132]

In ihren Vergleichen stellen C. Vega et al. fest, dass besonders das TIP3P-Modell die Flüssigstruktur des Wassers nur unzureichend wiedergibt, was sich in einer wenig strukturierten Wasser-Wasser-Paarverteilungsfunktion bemerkbar macht. Auch die aus den hier vorgestellten Simulationen erhaltene Methan-Methan-Paarverteilungsfunktion konvergiert im Vergleich zu denen anderer Wassermodelle sehr früh gegen ~ 1 (siehe Abbildung 8.2), was dazu führt, dass das KIRKWOOD-BUFF-Integral vor allem durch das erste Maximum dominiert wird.

Dieses fällt im Vergleich zu den ersten Maxima aus Simulationen mit anderen Wassermodellen sehr hoch aus. Außerdem besitzt die erhaltenen Paarverteilungsfunktion im Vergleich zu jener des TIP4P/2005-Wassermodells, ein deutlich höheres erstes Maximum, was, nach Integration der Werte, zu kleineren Werten für den zweiten osmotischen Virialkoeffizienten führt.

In Referenz [131] heben C. Vega et al. hervor, dass es für alle starren, nicht

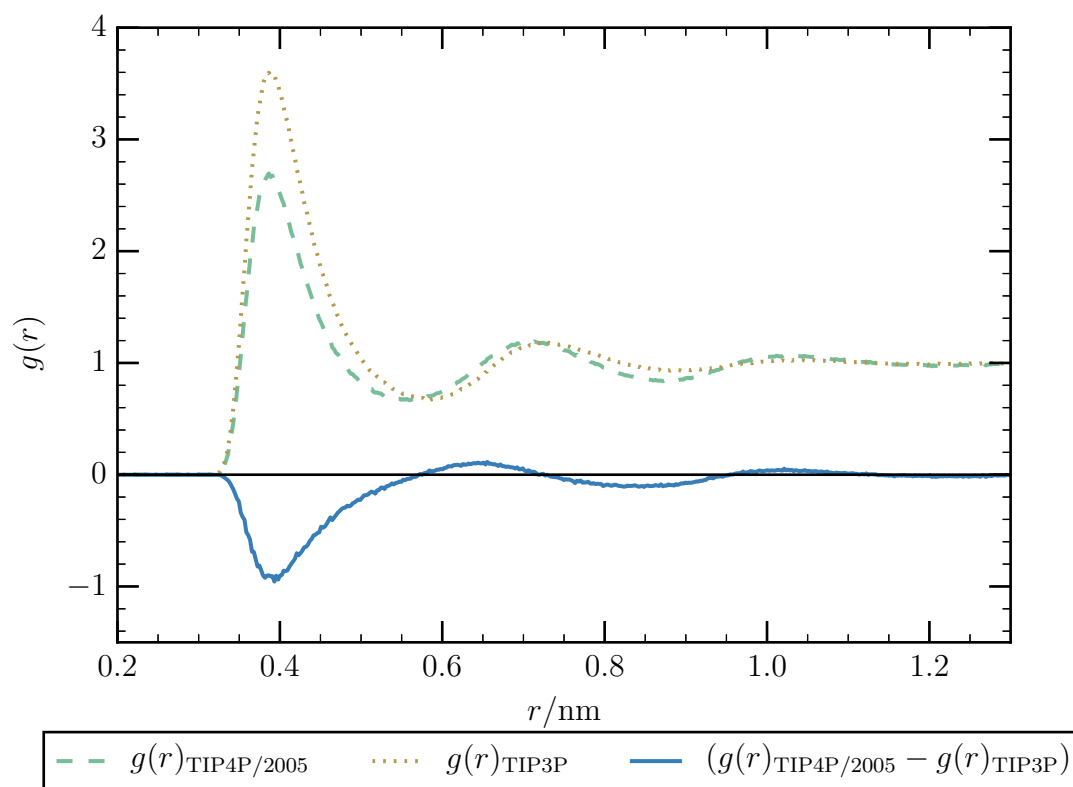


Abbildung 8.2.: Vergleich der Methan-Methan-Paarverteilungsfunktionen der Wassermodele TIP4P/2005 und TIP3P.

polarisierbaren Wassermodele besonders für das erste Maximum eine Diskrepanz zu experimentell ermittelten Wasser-Wasser-Paarverteilungsfunktionen gibt. Aufgrund der Bedeutung der Wasserstruktur und der hydrophoben Solvation für die Methan-Methan-Wechselwirkung, wie sie in Abschnitt 7.2 beschrieben wurde, spiegelt sich diese Diskrepanz auch in der Methan-Methan-Paarverteilungsfunktion wider.

Das TIP4P/Ice-Modell dagegen gibt im Vergleich zu Experimenten eine zu starke Strukturierung des flüssigen Wassers wieder, was sich insofern in den berechneten Werten der zweiten osmotischen Virialkoeffizienten zeigt, als dass diese etwas unter denen von TIP4P/2005 und TIP4P/ ϵ liegen. Das zeigt an, dass Methan gelöst in TIP4P/Ice-Wasser stärker dazu neigt den solvensseparierten Zustand einzunehmen.

Die Wassermodele, welche die Struktur des flüssigen Wassers bei Raumtemperatur am besten wiedergeben, sind SPC/E, TIP4P/2005, TIP4P/ ϵ und TIP5P.^[130] Letzteres Modell zeigt aber eine stärkere Steigung der berechneten Temperaturabhängigkeit des zweiten osmotischen Virialkoeffizienten. Das steht im Einklang mit der stärkeren Temperaturabhängigkeit weiterer thermodynamischer Größen, wie beispielsweise der Dichte^[34] des TIP5P-Wassermodeells. Der Wert des zweiten osmotischen Virialkoeffizienten bei 298 K liegt auch etwas unter jenem anderer Wassermodele. Besonders bei hohen Temperaturen zeigt Methan bei diesem Wassermodele eine deutliche höhere Tendenz als Kontaktpaar vorzuliegen.

8.2. Struktur der Solvathülle

Mit der Methodik, wie sie in Abschnitt 7.1 beschrieben ist, wurde die Solvensumgebung der gelösten Methanteilchen unter Verwendung der drei Wassermodelle TIP3P, TIP4P/2005 und TIP5P untersucht. Auch hier wurden nur die letzten 25000 Zeitschritte der jeweiligen Simulation berücksichtigt. In Abbildung 8.3 sind für jedes dieser Wassermodelle und jeweils bei den Temperaturen 238 K, 298 K und 373 K die Häufigkeitsverteilung der $\text{CH}_4\text{-O-H}$ Winkel in Abhängigkeit zum $\text{CH}_4\text{-O}$ Abstand dargestellt. Bei der Temperatur $T = 298\text{ K}$ unterscheiden sich die Strukturen, welche von den Wassermolekülen in direkter Nachbarschaft der Methanmoleküle ein-

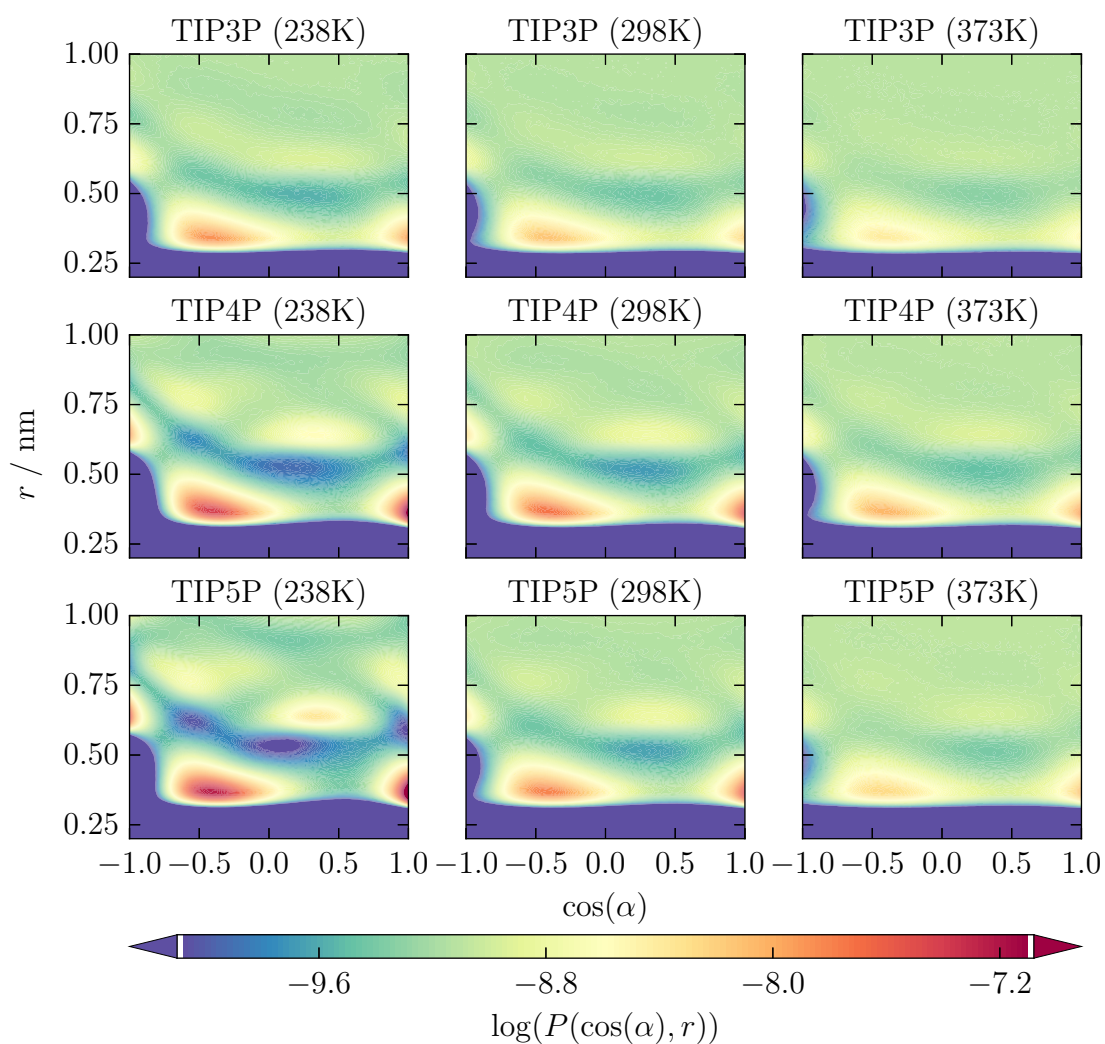


Abbildung 8.3.: Häufigkeitsverteilung des $\text{CH}_4\text{-O-H}$ Winkels in Abhängigkeit zum $\text{CH}_4\text{-O}$ Abstand für Methan gelöst in TIP3P-, TIP4P/2005- und TIP5P-Wasser.

nehmen, nur sehr geringfügig voneinander. So wird von allen Wassermodellen eine Konfiguration bevorzugt, bei der sich die Tetraederfläche¹ der Wassermoleküle parallel zur Methan-Kugeloberfläche anordnen. Lediglich bei dem TIP3P-Modell sind die Sauerstoffatome etwas näher am Methanzentrum und die Strukturierung ist weniger stark ausgeprägt, was bedeutet, dass Wassermoleküle stärker von der oben beschriebenen Orientierung abweichen. Auch die zweite Solvatationsschale weist für die drei Wassermodelle eine annähernd gleiche Struktur auf, die durch Wasserstoffbrücken zur ersten Schale vorgegeben ist.

Deutliche Unterschiede zeigen sich erst in der Temperaturabhängigkeit. So ist die Struktur bei niedrigen Temperaturen zwar für alle Wassermodelle bei niedriger Temperatur stärker ausgeprägt als bei hoher Temperatur. Der Trend ist aber für das TIP3P-Modell schwächer und für das TIP5P-Modell stärker ausgeprägt als für das TIP4P/2005-Wassermodell. Dieses Verhalten korreliert mit den Werten für den zweiten osmotischen Virialkoeffizienten, sodass eine stärkere Strukturierung der Wasserumgebung zu einem höheren Wert für B führt. Das bestätigt die Annahme, dass die Struktur der Solvathülle einen erheblichen Einfluss auf die effektive solvensvermittelte Wechselwirkung zwischen den gelösten hydrophoben Teilchen nimmt.

¹Siehe Abbildung 7.7 in Abschnitt 7.1

9. Druckabhängigkeit des zweiten osmotischen Virialkoeffizienten

Nachdem das Temperaturverhalten des zweiten osmotischen Virialkoeffizienten B für Methan gelöst in Wasser untersucht wurde, sollen im Folgenden die berechneten B in Abhängigkeit vom Druck bei einer Temperatur von 298 K vorgestellt werden.

9.1. Methan in TIP4P/2005-Wasser

Zunächst wurde das TIP4P/2005-Wassermodell verwendet, welches auch bei hohem Druck noch gute Übereinstimmung mit experimentell gemessenen Eigenschaften zeigt.^[131] Für die Untersuchung der Druckabhängigkeit der Werte wurde das System Methan in Wasser mit dem TIP4P/2005-Wassermodell in einem Bereich von $-1,6$ kbar bis 10 kbar simuliert. Drücke bei 0 bar und darunter sind experimentell nicht zugänglich und auch in der Simulation nicht immer stabil, weshalb die erhaltenen Werte für diesen Bereich einer größeren Ungenauigkeit unterliegen als diejenigen bei positivem Druck.

Die Entwicklung der Paarverteilungsfunktion mit steigendem Druck (siehe Abbildung 9.1) zeigt eine Verschiebung aller Maxima und Minima zu kürzeren Abständen, wie es zu erwarten ist. Dabei sind zusätzlich steigende Maxima bei nur geringfügig sinkenden Minima zu beobachten.

Die berechneten zweiten osmotischen Virialkoeffizienten sind in Tabelle 9.1 und Abbildung 9.2 dargestellt. Mit steigendem Druck nehmen die Werte ab und damit zeigt sich ein Verhalten, wie es auch für steigende Temperaturen beobachtet werden konnte. So liegen bei Atmosphärendruck positive Werte vor, während die Werte bei hohen Drücken negativ sind. Damit zeigt sich ein Übergang von repulsiven zu attraktiven effektiven Nettowechselwirkungen, also ein Wechsel der Tendenz von Methanteilchen bei niedrigem Druck in ihrer Wasserumgebung separiert vorzuliegen zu einer Tendenz bei hohem Druck als Kontaktpaar aufzutreten. Der Übergang zwischen diesen beiden Zuständen, bei dem sich die repulsiven und attraktiven

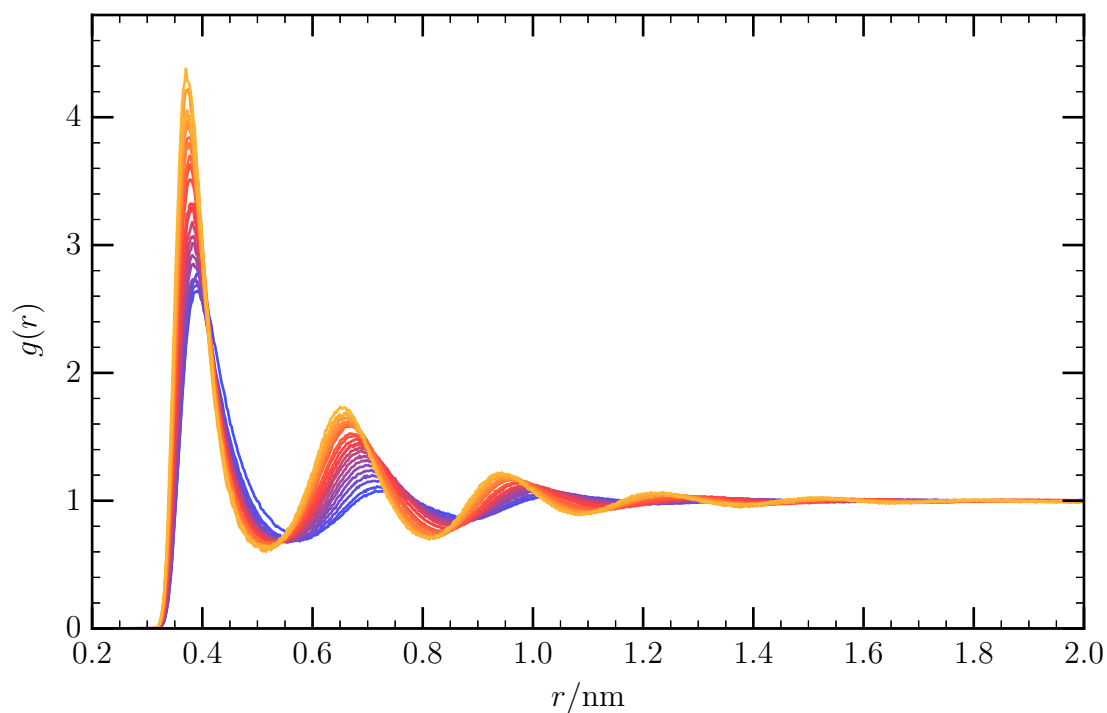


Abbildung 9.1.: Methan-Methan-Paarverteilungsfunktionen bei 298 K für Simulationen bei 0,5 kbar (blau) bis 10 kbar (gelb).

Tabelle 9.1.: Berechnete zweite osmotische Virialkoeffizienten B bei 298 K für Methan in Wasser unter Verwendung des TIP4P/2005-Wassersmodells.

p/kbar	$B/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$		p/kbar	$B/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	
-1,2	32	± 18	4,0	-51	± 18
-0,8	45	± 21	4,5	-50	± 30
-0,4	29	± 9	5,0	-59	± 23
0,0	22	± 16	5,5	-74	± 27
0,4	14	± 13	6,0	-90	± 29
0,8	-1	± 13	6,5	-75	± 18
1,2	-7	± 17	7,0	-74	± 19
1,6	-19	± 23	7,5	-79	± 21
2,0	-30	± 30	8,0	-82	± 29
2,4	-30	± 30	8,5	-100	± 40
2,8	-54	± 28	9,0	-93	± 26
3,2	-35	± 25	9,5	-120	± 40
3,6	-50	± 50	10,0	-110	± 50

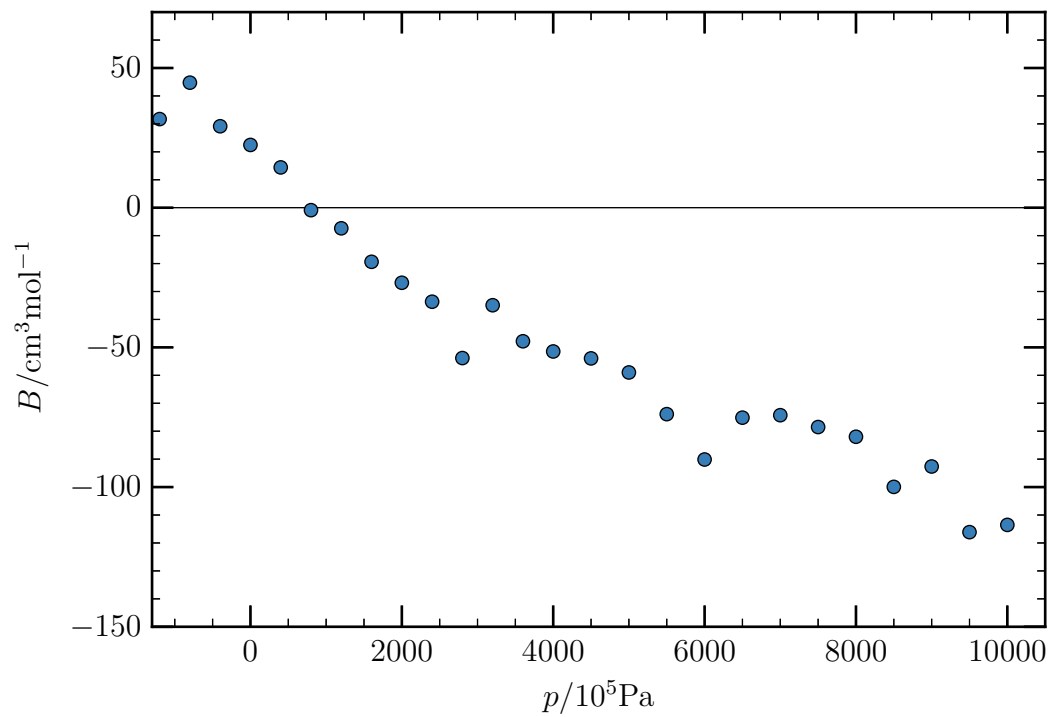


Abbildung 9.2.: Zweiter osmotischer Virialkoeffizient B für Methan in Wasser bei $T = 298 \text{ K}$ und variiertem Druck.

Wechselwirkungen gegenseitig aufheben, liegt bei etwa 0,8 kbar. Um den die Stärke des Druckeinflusses einzuordnen, wurde dieser mit dem Temperatur aus Tabelle 8.1 verglichen. Hierbei zeigt sich, dass eine Temperaturänderung von 1 K etwa einer Druckveränderung von 8 MPa entspricht.

9.2. Verschiedene Wassermodelle im Vergleich

Um den Einfluss des gewählten Wassermodells auf das Druckverhalten des zweiten osmotischen Virialkoeffizienten zu untersuchen, wurde das System Methan in Wasser mit einer Auswahl von verschiedenen Wassermodellen simuliert. Dabei wurde der Druck bei 298 K in einem Bereich von $-1,6$ kbar bis 8 kbar variiert. Aufgrund der geringen Stabilität des simulierten Systems bei negativen Drücken konnten nicht alle dieser Simulationen vollständig durchgeführt werden. So lagen für keines der im Folgenden vorgestellten Systeme bei $-1,6$ kbar genügend Daten vor, um B mit ausreichender Genauigkeit zu berechnen. Neben dem oben bereits dargestellten TIP4P/2005-Modell wurden die Wassermodelle TIP3P, TIP5P und TIP4P/Ice untersucht.

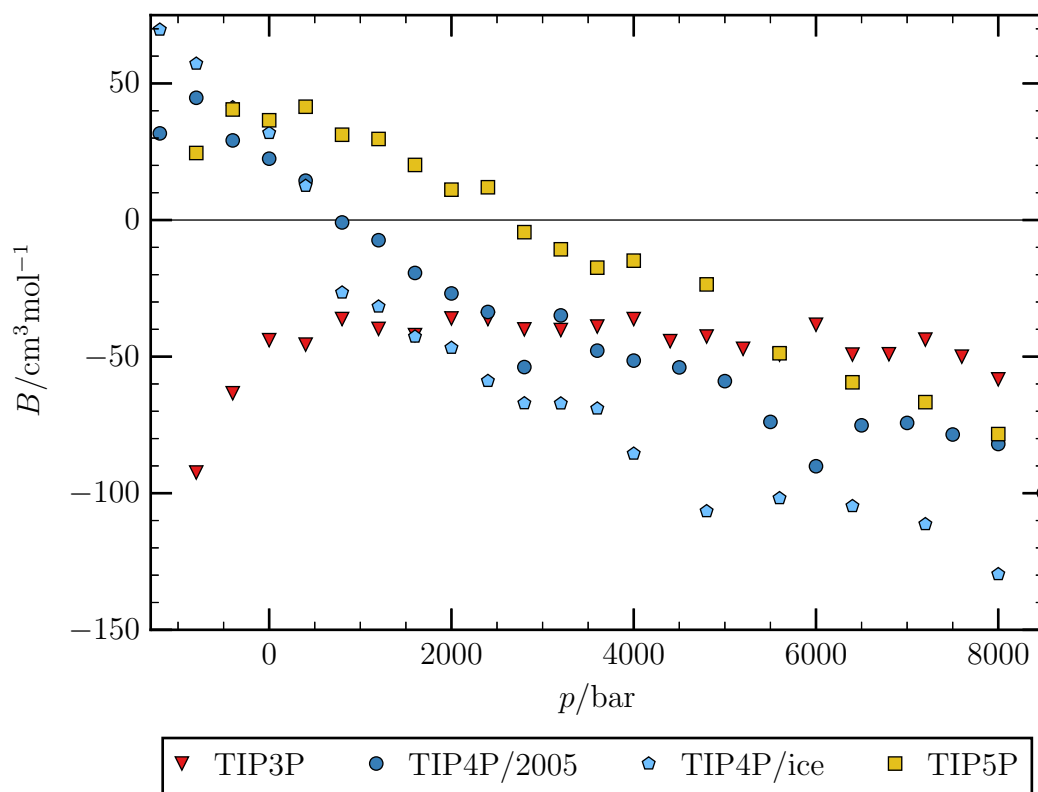


Abbildung 9.3.: Zweiter osmotischer Virialkoeffizient B für Methan in Wasser bei 298 K und variiertem Druck für verschiedene Wassermodelle im Vergleich.

9.2.1. Berechnete Werte im Vergleich

Die berechneten zweiten osmotischen Virialkoeffizienten B sind in Tabelle 9.2 und Abbildung 9.3 dargestellt. Die Werte aus den Simulationen mit dem TIP4P/Ice-Wassermmodell zeigen ein sehr ähnliches Verhalten, jene aus Simulationen mit dem TIP4P/2005-Modell. Wie auch bei den Ergebnissen aus Abschnitt 8.1 liegen die berechneten Virialkoeffizienten unter denen für Methan in TIP4P/2005, was eine stärkere Tendenz zum Vorliegen von Methan-Kontaktpaaren, bei gleich starker Druckabhängigkeit anzeigt. Die Werte bei $-1,2$ kbar bis 0 kbar scheinen sprunghaft in den positiven Bereich zu wechseln, unterliegen jedoch großen Fehlern, weshalb hier nicht von einem Sprung ausgegangen wird. Es ist aber davon auszugehen, dass ein Übergang in den positiven Bereich des zweiten osmotischen Virialkoeffizienten und damit zu repulsivern effektiven Nettowechselwirkungen vorliegt.

Die erhaltenen Daten für Methan in TIP5P-Wasser weisen ebenfalls eine annähernd gleiche Druckabhängigkeit auf, besitzen aber im Vergleich zu den Daten für

Tabelle 9.2.: Berechnete zweite osmotische Virialkoeffizienten B für je ein Drei-, Vier- und Fünfczentren Wassermodele bei $T = 238$ K.

p/kbar	$B/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$				
	Tip3p		TIP4P/Ice		TIP5P
-1,2			70	± 11	-300 ± 140
-0,8	-92	± 9	57	± 21	25 ± 8
-0,4	-63	± 3	41	± 12	40 ± 5
0,0	-44	± 11	32	± 14	37 ± 12
0,4	-46	± 9	13	± 11	41 ± 11
0,8	-36	± 10	-30	± 50	31 ± 13
1,2	-40	± 11	-32	± 17	30 ± 9
1,6	-42	± 8	-40	± 40	20 ± 8
2,0	-36	± 12	-47	± 23	11 ± 9
2,4	-36	± 9	-59	± 14	12 ± 11
2,8	-40	± 8	-67	± 14	-4 ± 27
3,2	-40	± 7	-67	± 28	-11 ± 13
3,6	-39	± 9	-70	± 40	-17 ± 15
4,0	-36	± 11	-90	± 40	-15 ± 22
4,4	-44	± 22			
4,8	-43	± 9	-100	± 50	-20 ± 40
5,2	-47	± 21			
5,6	-49	± 13	-100	± 20	-49 ± 22
6,0	-38	± 24			
6,4	-49	± 17	-105	± 21	-59 ± 22
6,8	-49	± 14			
7,2	-44	± 22	-111	± 30	-67 ± 28
7,6	-50	± 13			
8,0	-58	± 18	-130	± 28	-78 ± 27

Methan in TIP4P/2005-Wasser höheren „BOYLE-Druck“ p_B mit $B(p_B) = 0$, was eine stärkere Tendenz zum Vorliegen von separierten Paaren anzeigt. Bei niedrigem und im Besonderen bei negativem Druck deutet sich ein Abflachen der Werte an, sodass ein Maximum bei etwa 0 kbar zu beobachten ist.

Die zweiten osmotischen Virialkoeffizienten für Methan gelöst in Wasser mit Verwendung des TIP3P-Wassermodells zeigen eine deutlich kleinere Druckabhängigkeit. Obwohl die Werte mit steigendem Druck abnehmen, weisen sie auch bei geringem Druck keinen Nulldurchgang auf und bleiben negativ, da die Werte bei $p \leq 0,4$ kbar mit sinkendem Druck geringer werden. Somit gibt es ein Maximum bei etwa 2 kbar, wo der Betrag der stets attraktiven effektiven Nettowechselwirkung am geringsten ist.

9.2.2. Struktur der Wasserumgebung

Analog zu Abschnitt 8.2 wurde die Solvensumgebung der gelösten Methanteilchen unter Verwendung der vier Wassermodelle TIP3P, TIP4P/2005, TIP4P/Ice und TIP5P nach der in Abschnitt 7.1 beschriebenen Methode untersucht. In Abbildung 9.4 sind für jedes dieser Wassermodelle und jeweils bei Drücken von $-0,8$ kbar, $0,8$ kbar und $8,0$ kbar die Häufigkeitsverteilung der $\text{CH}_4\text{-O-H}$ Winkel in Abhängigkeit zum $\text{CH}_4\text{-O}$ Abstand dargestellt.

Für alle untersuchten Wassermodelle zeigt sich ein Anstieg der Maxima mit steigendem Druck bei gleichzeitiger Verschiebung derselben zu geringerem Abstand. Dies ist konsistent mit den erhaltenen Methan-Methan-Paarverteilungsfunktionen, steht jedoch im Gegensatz zu dem Temperaturverhalten. Mit sinkender Temperatur und damit stärker ausgeprägter Strukturierung des Wassers gehen steigende Werte des zweiten osmotischen Virialkoeffizienten einher. Mit steigendem Druck und damit ebenfalls stärker ausgeprägter Strukturierung des Wassers zeigen sich jedoch sinkende Werte für B . Da die Abstände zwischen den Wassermolekülen bei höherem Druck kürzer sind, müssen die Winkel zwischen Wassermolekülen der Solvathülle um ein einzelnes Methanzentrum aufgeweitet werden und die Solvathülle verliert an Stabilität. Dadurch werden Kontaktpaare gegenüber den solvensseparierten Paaren bevorzugt.

Die bevorzugte Orientierung der Wassermoleküle ist für alle untersuchten Wassermodelle gleich und deckt sich mit der in Abschnitt 7.1 Ermittelten.

Das TIP3P-WassermodeLL zeigt hierbei schmalere erste Maxima mit einem höheren Sattelpunkt als das TIP4P/2005-Modell bei ca. $r = 0,4$ nm und $\cos \alpha = 0,4$. Auch die zweite Solvatschale ist für alle Drücke weniger stark strukturiert.

Die Winkelverteilung für Wassermoleküle mit dem TIP4P/Ice-Modell ist nahezu identisch zu denen mit dem TIP4P/2005-Modell und zeigen lediglich eine wenig stärker strukturierte Wasserumgebung. Das deckt sich auch mit den in Abschnitt 8.2 erhaltenen Verteilungsfunktionen und mit den von C. Vega et al. beobachteten Verhalten.^[130]

Die Daten des TIP5P-WassermodeLLs zeigen, wie für die Temperaturabhängigkeit, auch für die Druckabhängigkeit einen stärkeren Anstieg der Maxima.

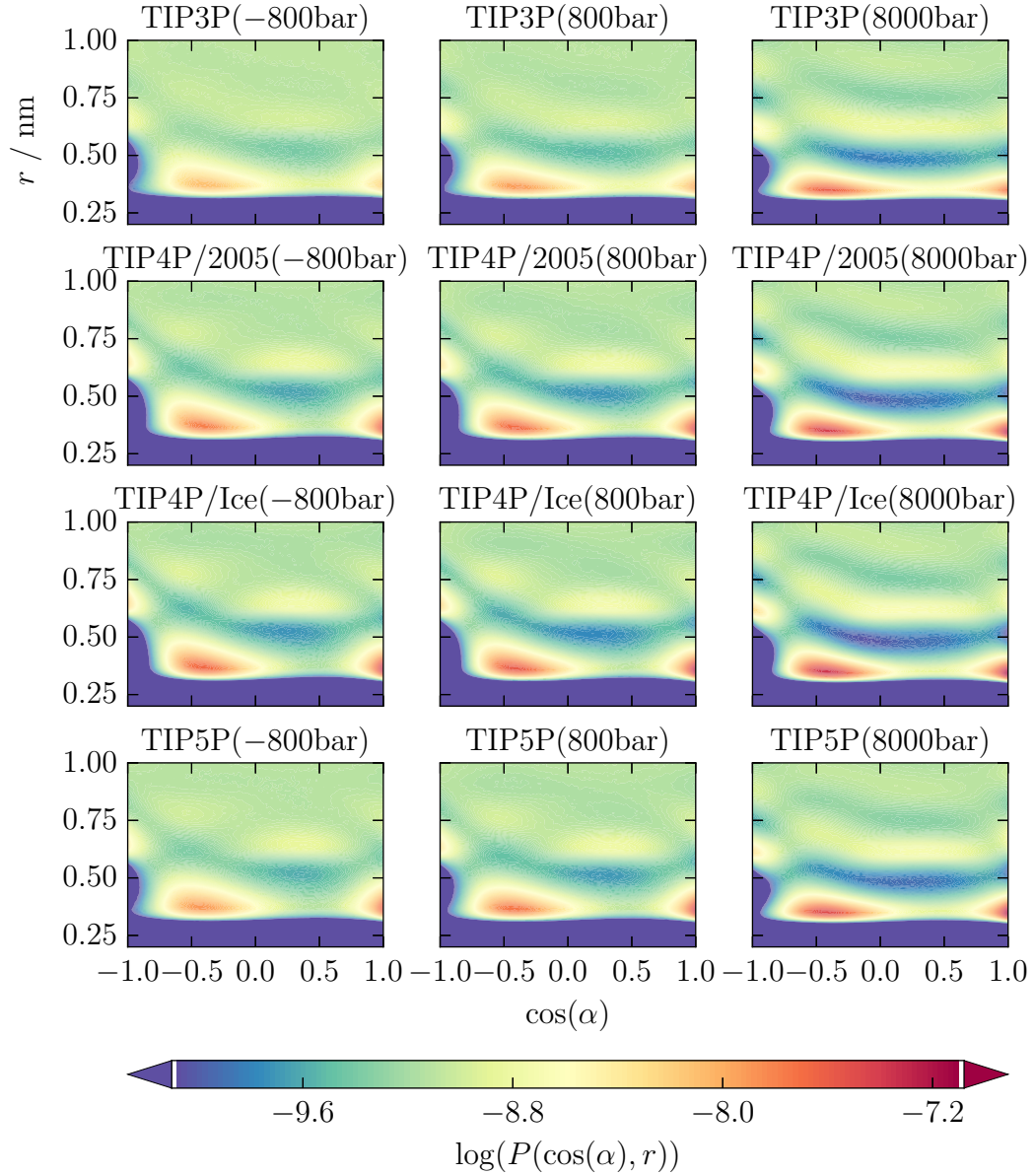


Abbildung 9.4.: Häufigkeitsverteilung des X-O-H Winkels in Abhängigkeit des X-O Abstand (a) und eine schematische Darstellung einer häufigen Anordnung von Wassermolekülen zu einem Methanteilchen (b).

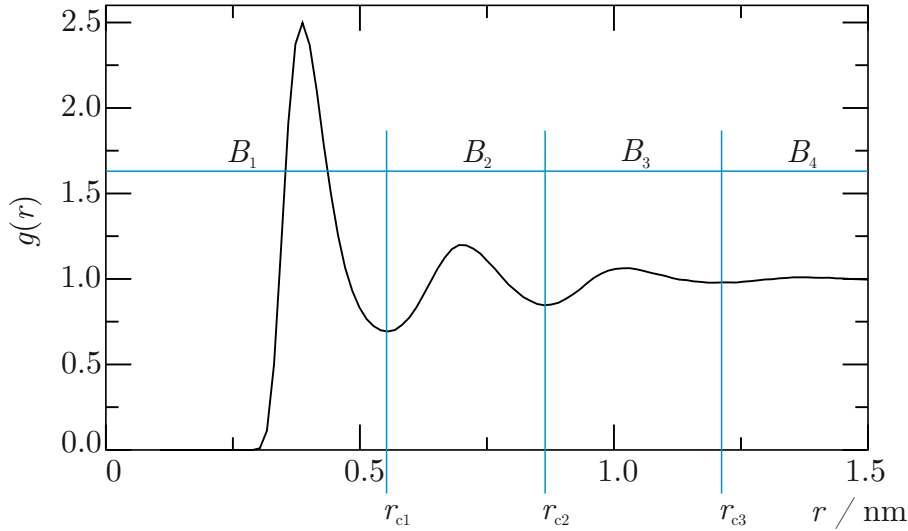


Abbildung 9.5.: Einteilung der Paarverteilungsfunktion in Kugelschalen zur Integration für die Berechnung von B

9.2.3. Teilbereiche des zweiten osmotischen Virialkoeffizienten

Um die Anteile der „Solvatationsschalen“ zu ermitteln wurde die Gleichung 6.5 in Teilbereiche aufgeteilt. Dabei handelt es sich bei den Schalen nicht um umgebende Wassermoleküle, sondern um Methanteilchen in Wasserkavitäten, die in relativ diskreten Abstandsinkrementen um dieses angeordnet sind. Diese zeigen sich in Form von Maxima in der Paarverteilungsfunktion, weshalb die Abstände der Minima derselben als Trennwerte $r_{c,i}$ zwischen den Bereichen gewählt wurden (siehe Abbildung 9.5). Damit kann der Beitrag des zweiten osmotischen Virialkoeffizienten der kurzen Abstände B_s als Summe der Teilintegrale dargestellt werden.

$$B_s = \sum_i B_i \quad (9.1)$$

mit

$$B_i = -2\pi \int_{r_{c,(i-1)}}^{r_{c,i}} h(r) r^2 dr \quad (9.2)$$

Dabei ist zu beachten, dass im Gegensatz zu den zuvor berechneten Werten die Fitfunktion $h_{fit}(r)$ lediglich zur Anpassung der Funktion $h(r)$ verwendet wurde und

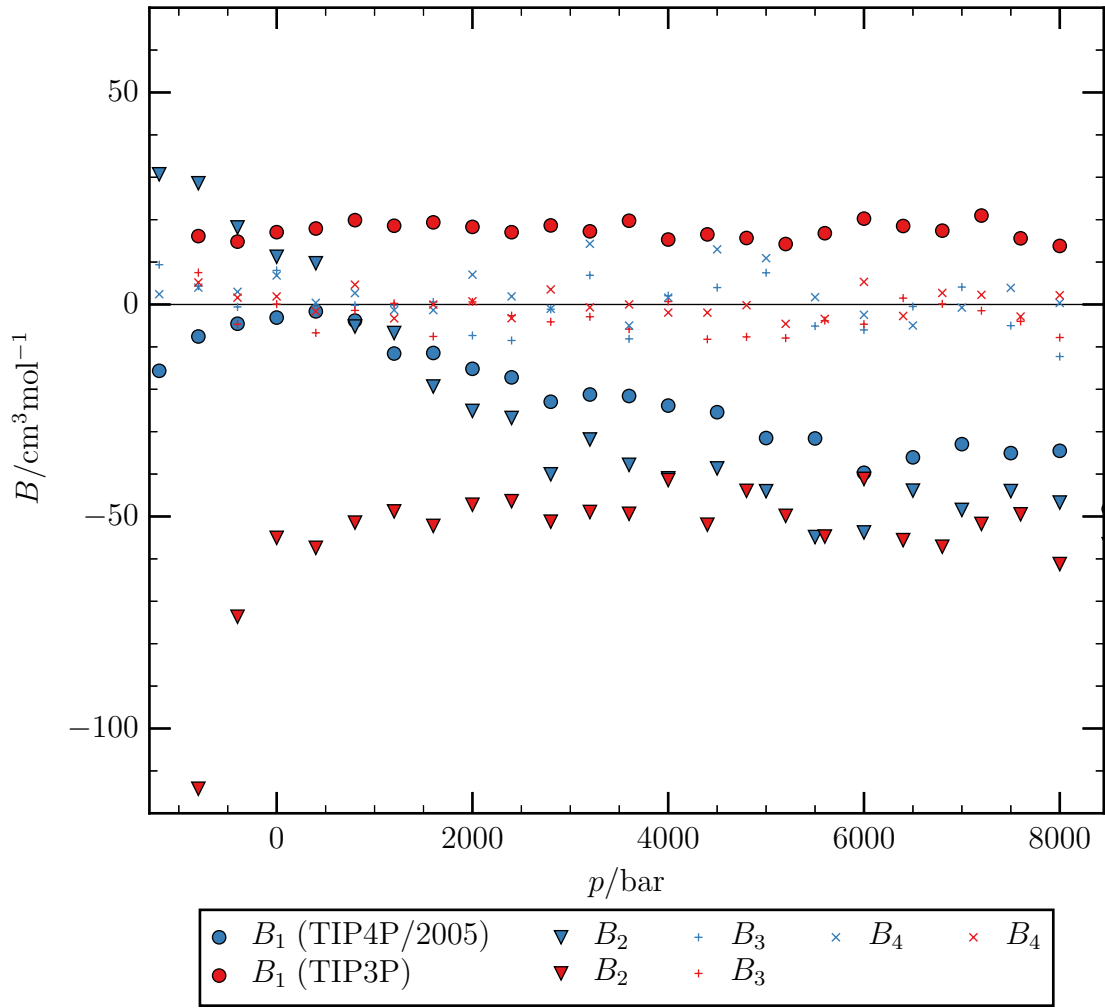


Abbildung 9.6.: Anteile verschiedener Kugelschalen B_i aus denen der Virialkoeffizienten $B = \sum_i B_i$ für Methan im TIP3P- (rot) und TIP4P/2005-Wassermodell (blau).

nicht zur Integration. Damit wurde die Funktion auch nicht bis zur Grenze $r = \infty$, sondern nur bis zum Anstand des vierten Minimums $r_{c,4}$ integriert, weswegen selbst bei Berücksichtigung des Bereiches B_5 , mit $r_{c,4} < r \leq 2,4 \text{ nm}$ eine Abweichung der Summe aller B_i zu den oben dargestellten Werten existiert. Da aber die Bereiche der Funktion $h(r)$ mit geringen Abständen die am stärksten von Null abweichenden Werte aufweisen, tragen diese Bereiche auch am stärksten zu dem Integral bei. Damit ist besonders für die Werte B_1 und B_2 eine ausreichende Genauigkeit gegeben, um für einen Vergleich herangezogen zu werden.

In Abbildung 9.6 sind die berechneten Werte für Simulationen von Methan gelöst in Wasser unter Verwendung des TIP3P- und des TIP3P/2005-Wassermodells

dargestellt (siehe auch Tabellen A.18 und A.19). Die B_1 -Werte können aufgrund des geringen Abstandes dem Methan-Methan-Kontaktpaar zugeordnet werden. Für Simulationen mit dem TIP3P-Modell sind diese Werte nahezu konstant bei etwa $B_1 \approx 18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Das zeigt, dass die effektive Nettowechselwirkung der nächsten benachbarten Methanteilchen unabhängig vom Druck leicht repulsiv ist.

Dies verhält sich anders für Simulationen mit dem TIP4P/2005-Modell, wo die berechneten Werte bei $B_1 < 0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ liegen. Bei geringem Druck steigen die Werte und beschreiben bei einem Druck von 0,4 kbar ein Maximum von $B_1 \approx -2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Mit weiter steigendem Druck sinken die Werte dann wieder bis zu einem Wert von $B_1 \approx -35 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bei $p = 8,0 \text{ kbar}$. Damit liegen für das Kontaktpaar vornehmlich attraktive effektive Nettowechselwirkung vor, wobei sich die Wechselwirkungen bei einem Druck von 0,4 kbar nahezu aufheben.

Die B_2 -Daten liegen zwischen $r_{c,1} \approx 0,5 \text{ nm}$ und $r_{c,2} \approx 0,9 \text{ nm}$ und beschreiben damit den solvensseparierten Zustand zweier Methanteilchen. Für das TIP4P/2005-Wassermode ll decken sie sich zum größten Teil mit denen von B_1 , beschreiben jedoch kein Maximum, sondern sind stetig fallend. Somit tritt ein Nulldurchgang auf, bei dem die effektive Nettowechselwirkung von repulsiv bei Drücken $p \leq 0,4 \text{ kbar}$ zu attraktiv bei höherem Druck wechselt.

Für Simulationen mit dem TIP3P-Modell liegen die B_2 -Werte bei $p \geq 0,8 \text{ kbar}$ etwa konstant bei $B_2 \approx -50 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, was eine druck-unabhängige attraktive effektive Nettowechselwirkung anzeigt. Bei geringerem Druck beschreiben die Daten jedoch einen starken Abfall.

Die Werte B_3 und B_4 liegen für Simulationen mit beiden Wassermodellen nah an 0, was zeigt, dass diese weder den zweiten osmotischen Virialkoeffizienten, noch auf dessen Druckverhalten in besonderem Maße beeinflussen. Die B_5 -Werte werden aufgrund der oben beschriebenen Ungenauigkeit nicht näher ausgewertet.

Wie zuvor geschildert, gibt es in der Paarverteilungsfunktion mit steigendem Druck eine Verschiebung der Maxima zu geringeren Abständen bei gleichzeitiger Erhöhung des maximalen $g(r)$ -Wertes. Dies ist aber nicht bei den beiden hier betrachteten Systemen im gleichen Maß der Fall. So sind in Abbildung 9.7 jeweils die Differenzen der Paarverteilungsfunktionen bei 0,8 kbar und 8,0 kbar aufgetragen.

Diese Funktionen zeigen, dass der annähernd konstante Wert für B_1 bei Simulationen mit dem TIP3P-Wassermode ll daraus resultiert, dass sich die Methanteilchen des Kontaktpaars bei hohem Druck zwar näher kommen, dabei aber das Maximum ebenso wächst, wie das erste Minimum kleiner wird. Anders ist dies bei Simulationen mit dem TIP4P/2005-Wassermode ll, für die das erste Minimum nur wenig

sinkt. Bemerkenswert ist hierbei auch, dass sich zwar die Paarverteilungsfunktionen für Methan mit beiden Wassermodellen erheblich unterscheiden, die Differenzfunktionen aber bis auf das erste Minimum nahezu identisch verlaufen.

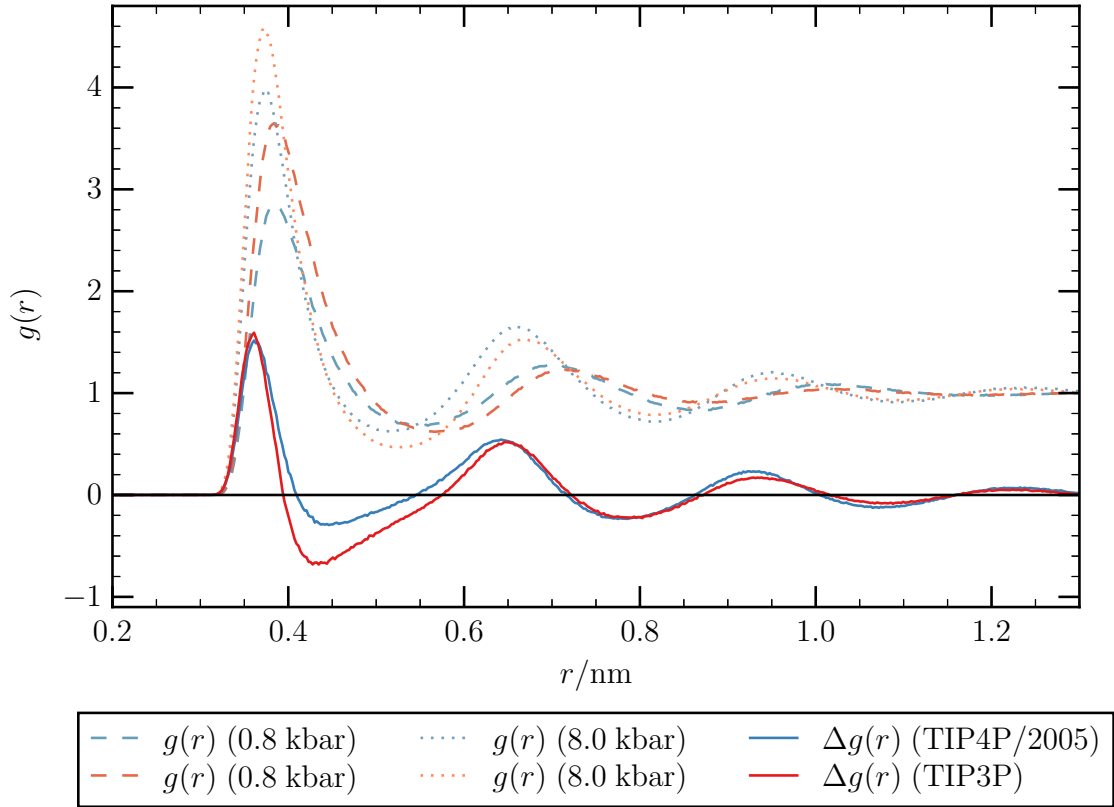


Abbildung 9.7.: Vergleich der Paarverteilungsfunktionen $g_{Me-Me}(r)$ für TIP4P/2005 und TIP3P bei 0,8 bar und 8,0 bar.

10. Verschiedene Solute im Vergleich

Im Folgenden werden die Ergebnisse für das Temperaturverhalten des zweiten osmotischen Virialkoeffizienten B verschiedener Solute in Wasser vorgestellt. Dazu werden zunächst Teilchen betrachtet, die analog zu dem in Abschnitt 7 untersuchten Methanmodell durch ein einzelnes Wechselwirkungszentrum dargestellt werden können und anschließend komplexere Moleküle mit mehr als einem Wechselwirkungszentrum. Als Lösungsmittel wurde stets Wasser mit dem TIP4P/2005-Modell gewählt.

10.1. Einzentrensolute

Neben Methan wurden die Edelgase Argon und Xenon und Quecksilber untersucht. Der zweite osmotische Virialkoeffizient B der Solute in Wasser wurde aus den Solut-Solut-Paarverteilungsfunktionen für Temperaturen von 238 K bis 373 K berechnet. Diese Funktionen für Argon (Abbildung 10.1) und Xenon (Abbildung 10.2) zeigen ein Temperaturverlauf, wie er auch bei Methan in Abschnitt 7 zu finden ist. Die lokalen Extrema sind mit steigender Temperatur schwächer ausgeprägt, mit Ausnahme des ersten Maximums, welches das umgekehrte Verhalten zeigt. Dabei sind jeweils die zweiten und dritten Maxima für Argon bei einer Temperatur von 238 K und für Xenon ebenfalls 258 K besonders stark ausgeprägt. Die erhaltenen Funktionen für Quecksilber (Abbildung 10.3) zeigen den Temperaturtrend nicht so deutlich und das erste Maximum weist nahezu keinen Trend auf. Das erste Maximum und das erste Minimum sind allerdings bei 238 K besonders klein, was diese Paarverteilungsfunktion von denen bei höheren Temperaturen abhebt.

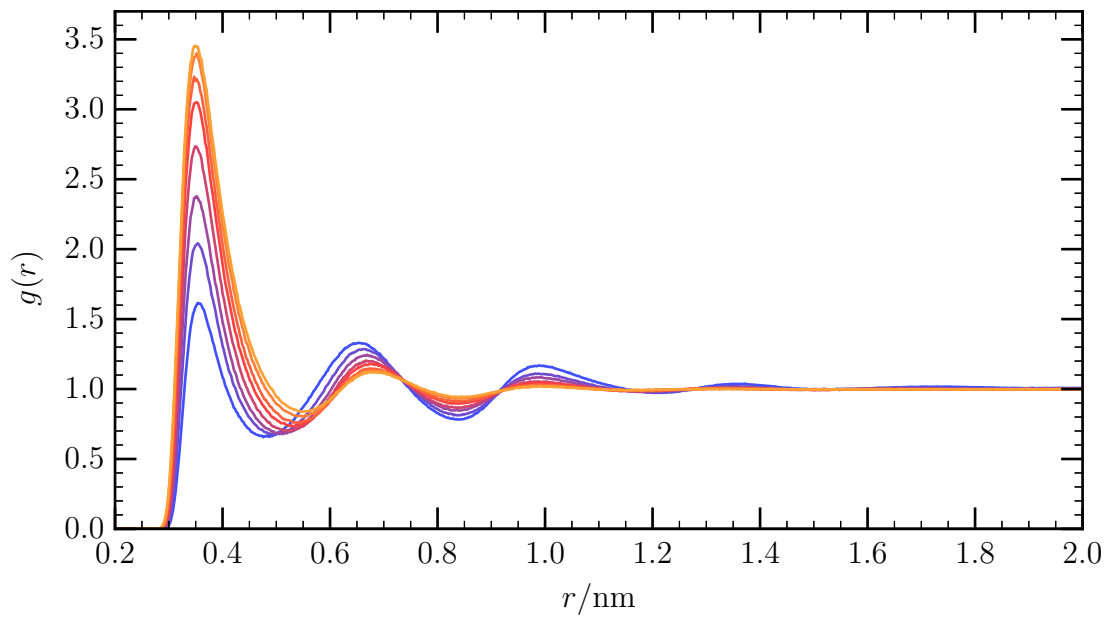


Abbildung 10.1.: Ar-Ar-Paarverteilungsfunktionen für Argon in Wasser mit dem TIP4P/2005-WassermodeLL für die Temperaturen 238 K (blau) bis 373 K (gelb).

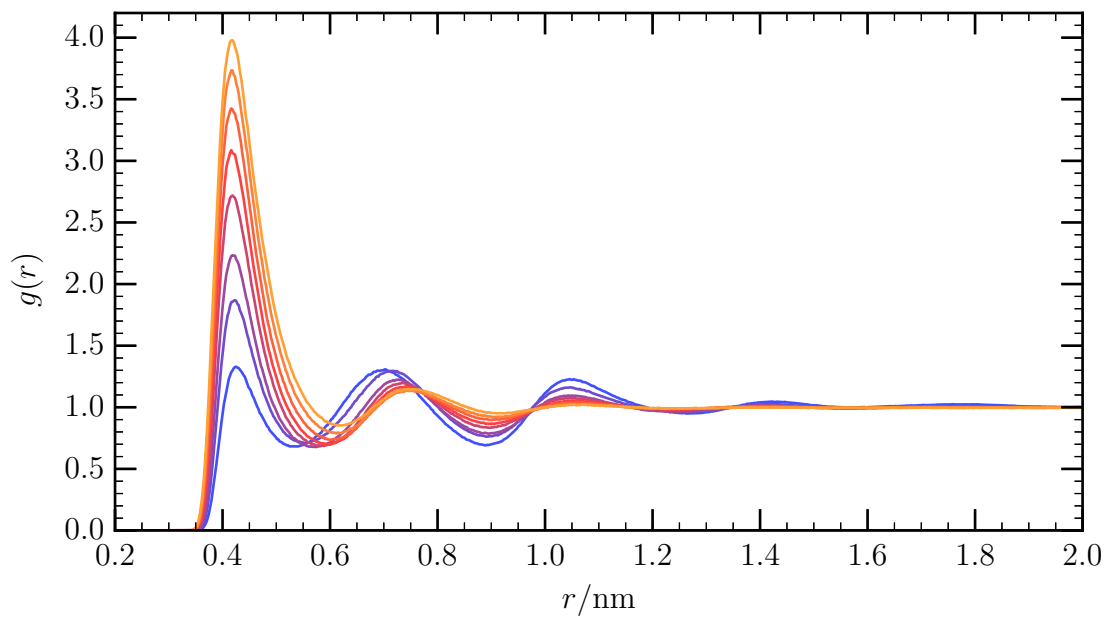


Abbildung 10.2.: Xe-Xe-Paarverteilungsfunktionen für Xenon in Wasser mit dem TIP4P/2005-WassermodeLL für die Temperaturen 238 K (blau) bis 373 K (gelb).

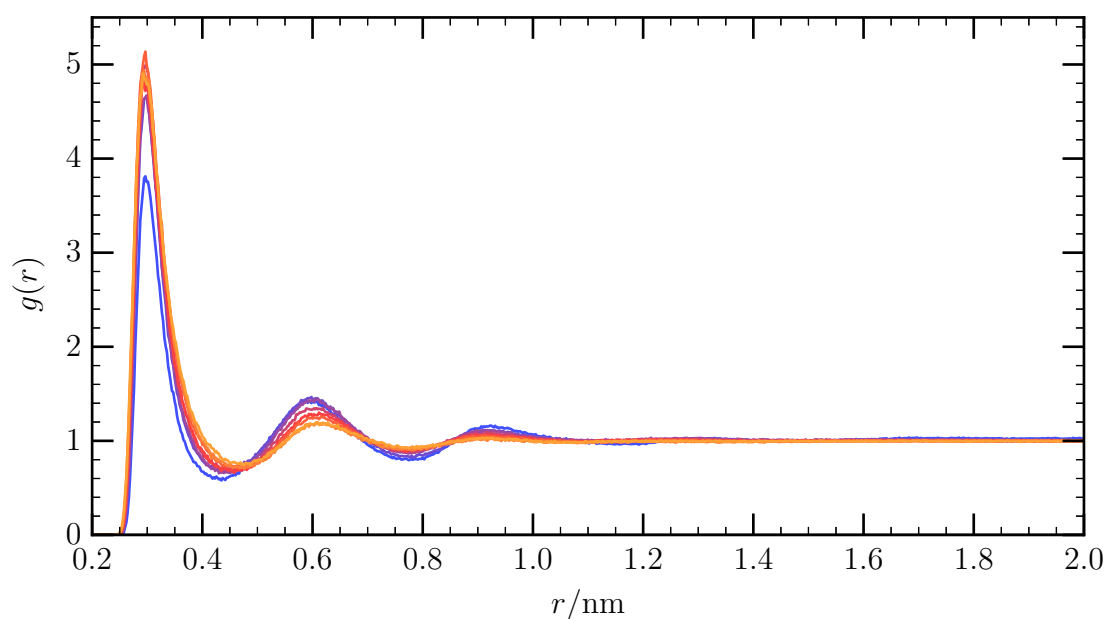


Abbildung 10.3.: Hg-Hg-Paarverteilungsfunktionen für Quecksilber in Wasser mit dem TIP4P/2005-Wassermmodell für die Temperaturen 238 K (blau) bis 373 K (gelb).

10.1.1. Berechnete Werte im Vergleich

In Abbildung 10.4 und Tabelle 10.1 sind die berechneten zweiten osmotischen Virialkoeffizienten für Methan, Argon, Xenon und Quecksilber gelöst in Wasser dargestellt. Zum Vergleich des Temperaturverhaltens wurden zu den Werten lineare Regressionen hinzugefügt. Da bei 238 K die Mobilität der Wassermoleküle stark eingeschränkt ist, wurden die Werte bei dieser Temperatur für die Regression außen vor gelassen.

Die Werte für Argon besitzen im Vergleich zu denen von Methan geringfügig kleinere Steigung und Nulldurchgang. Auch der Virialkoeffizient von Xenon besitzt ein ähnliches Temperaturverhalten mit einem etwa gleichen Nulldurchgang wie der von Argon. Die Steigung und damit die Stärke der Temperaturabhängigkeit dieser Werte ist aber etwas größer, was auch schon im Temperaturverhalten der Paarverteilungsfunktionen beobachtet werden konnte. Der Nulldurchgang des zweiten osmotischen Virialkoeffizienten und damit der Übergang von repulsiven zu attraktiven effektiven Nettowechselwirkungen liegt für Methan, Argon und Xenon im Bereich zwischen 300 K und 320 K.

Die Daten für Quecksilber zeigen ein deutlich abweichendes Verhalten. So ist die Steigung der Werte im Rahmen der Genauigkeit gleich 0 und ein eventuell vorhande-

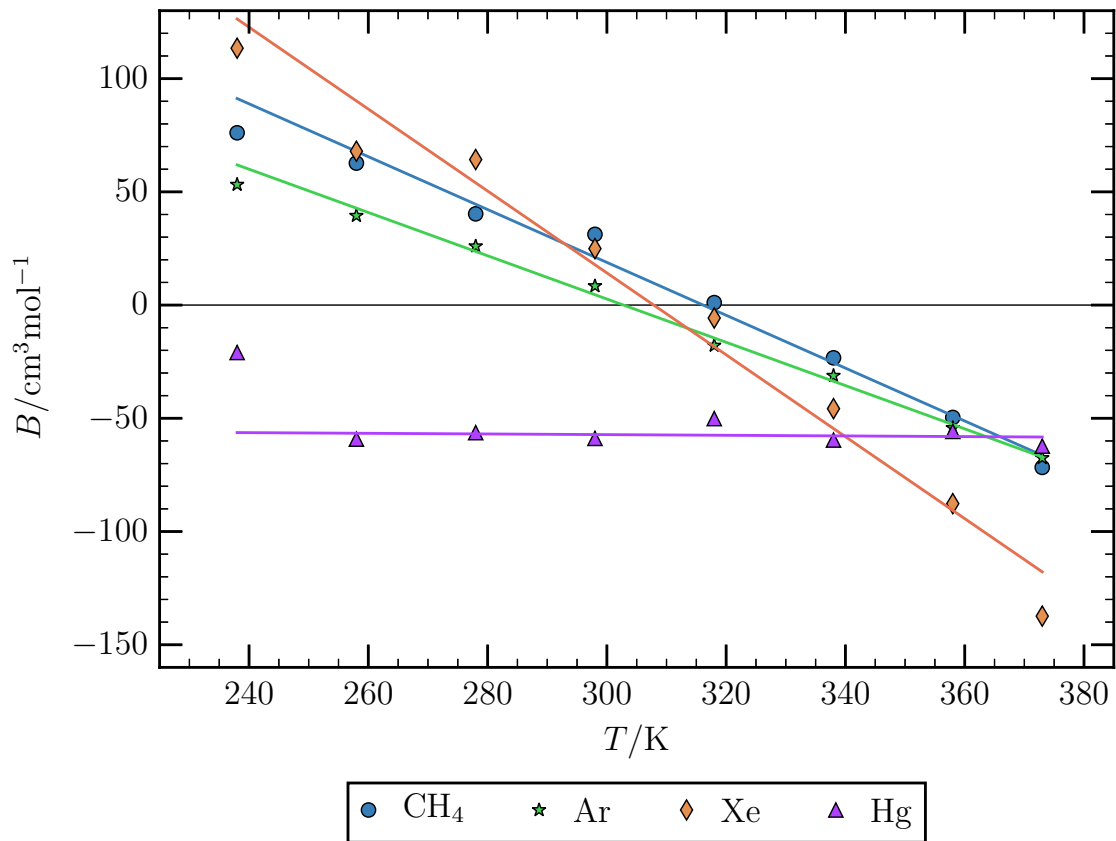


Abbildung 10.4.: Berechnete zweite osmotische Virialkoeffizienten B für verschiedene Solute in TIP4P/2005 Wasser.

ner Nulldurchgang liegt nicht im untersuchten Bereich. Die effektiven Nettowechselwirkungen sind somit attraktiv, was anzeigt, dass Quecksilber häufiger im Kontaktpaar auftritt als im solvensseparierten Zustand. Das entspricht auch früheren Untersuchungen, die zeigten, dass Quecksilber dazu neigt Dimere auszubilden.^[133] Bei diesen Ergebnissen muss aber auch berücksichtigt werden, dass bei den Simulationen für die Quecksilberatome wie auch für die Edelgasatome ein einfaches LENNARD-JONES-Modell verwendet wurde, welches keine Polarisierbarkeit berücksichtigt. Dies beschreibt das Quecksilberatom aber nur ungenügend, da durch die große Anzahl an Elektronen eine erhebliche Polarisierbarkeit vorliegt und durch die hohe Kernmasse und damit verbundene hohe Geschwindigkeit der kernnahen Elektronen relativistische Effekte auftreten.^[133–135] Damit gibt es in den Simulationen auch keine induzierten COULOMB-Wechselwirkungen zwischen dem polaren Wassermolekül und dem ungeladenen Quecksilberatom und die attraktive VAN-DER-WAALS-Wechselwirkung wird potenziell falsch eingeschätzt. Aus diesem Grund wurde für diese Simulationen

Tabelle 10.1.: Berechnete zweite osmotische Virialkoeffizienten B für verschiedene hydrophobe Solute gelöst in Wasser.

T/K	$B/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$							
	CH_4		Ar		Xe		Hg	
238	80	± 100	50	± 70	110	± 60	-20	± 50
258	60	± 40	39	± 28	70	± 40	-60	± 60
278	40	± 19	26	± 19	64	± 24	-60	± 60
298	31	± 19	8	± 6	25	± 11	-60	± 50
318	1	± 7	-18	± 12	-6	± 9	-50	± 40
338	-23	± 11	-31	± 4	-46	± 10	-60	± 28
358	-50	± 13	-54	± 4	-88	± 8	-60	± 50
373	-72	± 4	-67	± 2	-137	± 13	-62	± 13

ein Kraftfeld eingesetzt, welches für eine gute Wiedergabe des Lösungsverhaltens in Wasser angepasst ist.^[115]

10.1.2. Struktur der Wasserumgebung

Um die Struktur der Wasserumgebung um die untersuchten Solute zu ermitteln, wurde eine Analyse, wie in Abschnitt 7.1 beschrieben, durchgeführt. Die daraus erhaltenen Winkelverteilungen sind in Abbildung 10.5 dargestellt. Da die verschie-

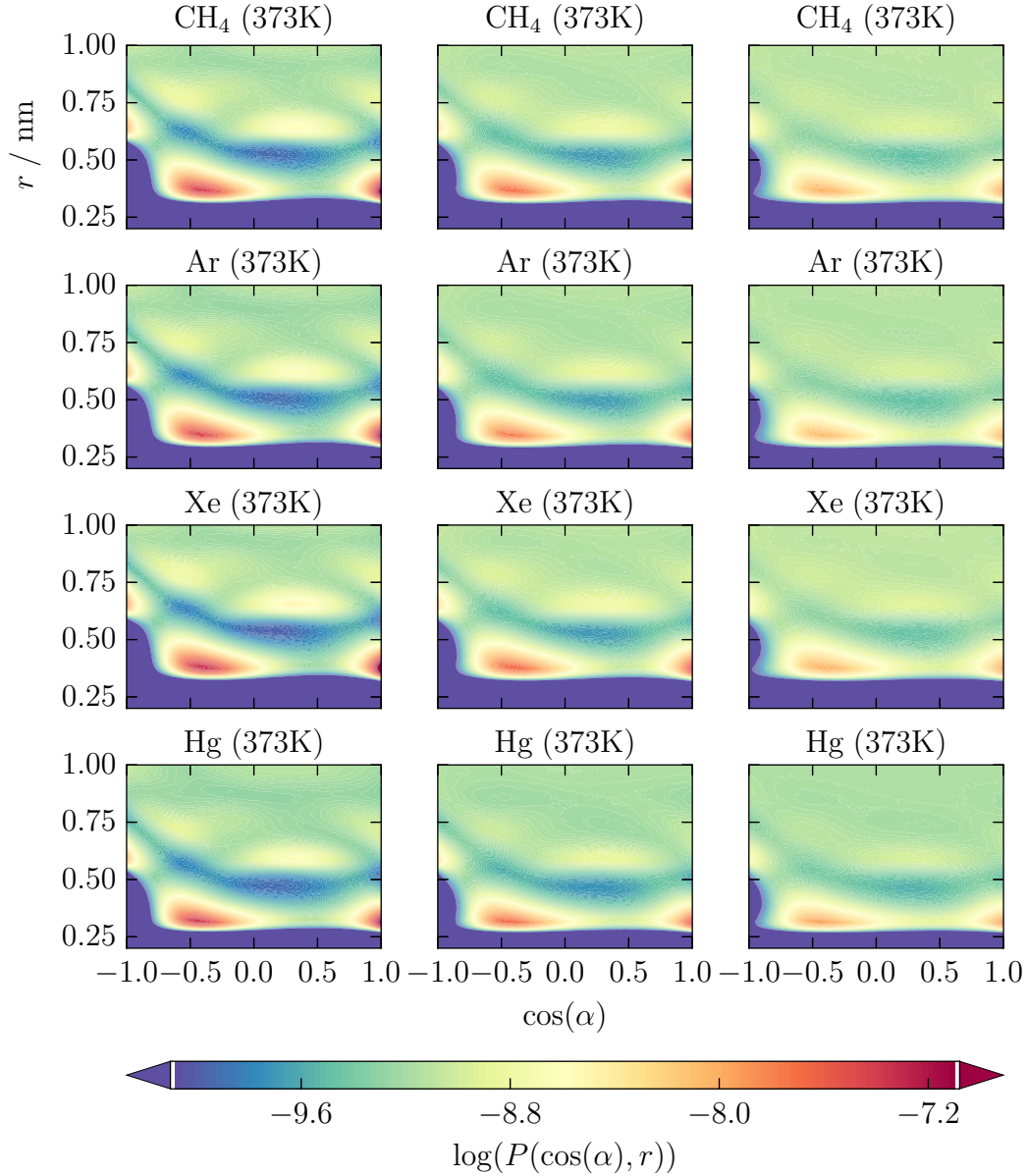


Abbildung 10.5.: Häufigkeitsverteilung des X-O-H Winkels in Abhängigkeit des X-O Abstand für $X \in \text{CH}_4, \text{Ar}, \text{Xe}, \text{Hg}$.

denen Solute hydrophobe LENNARD-JONES-Teilchen sind, welche, mit Ausnahm von Hg, einen ähnlichen Wechselwirkungsradius σ haben, ist es nicht erstaunlich,

dass sich die Wasserumgebung qualitativ kaum unterscheidet. Quecksilber hat einen geringeren σ -Wert, was sich auch an dem geringeren Abstand der ersten beiden Solvathüllen zeigt. Dabei unterscheidet sich aber die Orientierung der Wassermoleküle nicht von derjenigen um die anderen hydrophoben Teilchen. Die Temperaturabhängigkeit der zweiten osmotischen Virialkoeffizienten spiegelt sich aber auch in der Wasserstruktur wider, indem bei stärkerem Anstieg von B auch eine größere Stärkung der Wasserstruktur zu finden ist.

10.2. Komplexere Kosolventien

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt verschiedene Solute mit einem Wechselwirkungszentrum untersucht wurden, werden im Folgenden die Ergebnisse aus Simulationen mit komplexeren Soluten vorgestellt. Es wurden Methanol, Harnstoff und Trimethylaminoxid (TMAO) gelöst in TIP4P/2005-Wasser bei Temperaturen von 238 K bis 373 K simuliert.

Die für weitere Berechnungen verwendeten Paarverteilungsfunktionen von Methanol gelöst in Wasser sind in Abbildung 10.6 dargestellt. Diese Funktionen weisen eine Schulter am ersten Maximum auf, welche mit steigender Temperatur schwächer wird. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Methanol in der Lage ist Wasserstoffbrücken auszubilden, die bewirken, dass der bevorzugte Abstand der Moleküle größer ist, als der Abstand eines Kontaktpaars ohne Wasserstoffbrücke. Das zweite Maximum ist asymmetrisch, was durch Wasserstoffbrücken zu den Wassermolekülen begründet ist, die solvensseparierten Methanolmoleküle dichter zusammen bringen. Die Funktion der Simulation bei 298 K hat ein deutlich geringeres erstes Maximum und Minimum. Das erste Maximum ist auch mit steigender Temperatur nahezu konstant, was für die weiteren Extrema nicht gilt.

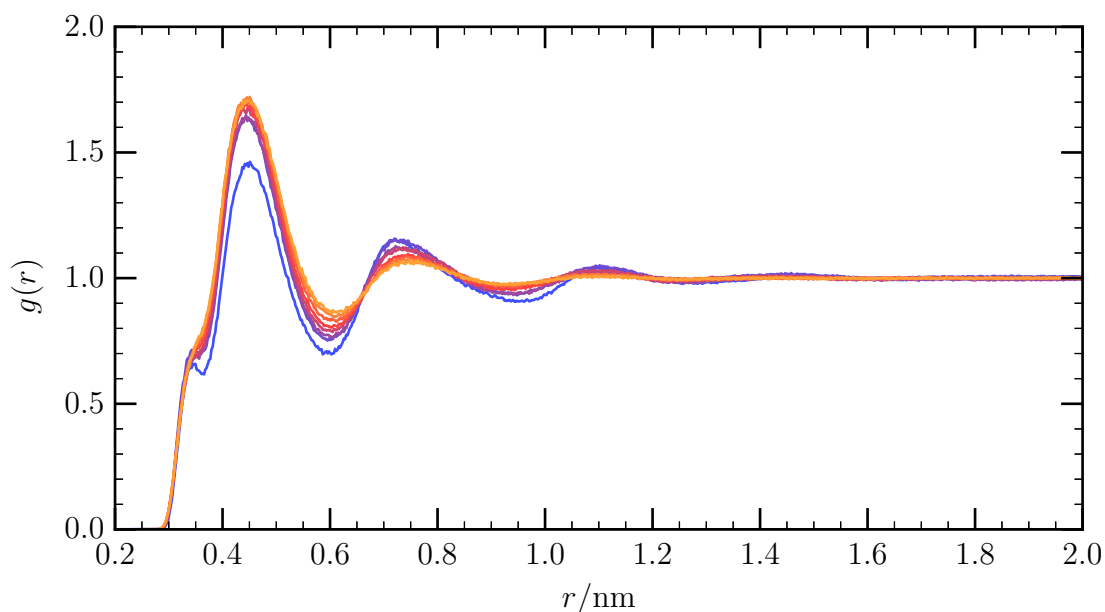


Abbildung 10.6.: Methanol-Methanol-Paarverteilungsfunktionen für Methanol in Wasser mit dem TIP4P/2005-Wassermodell für die Temperaturen 238 K (blau) bis 373 K (gelb).

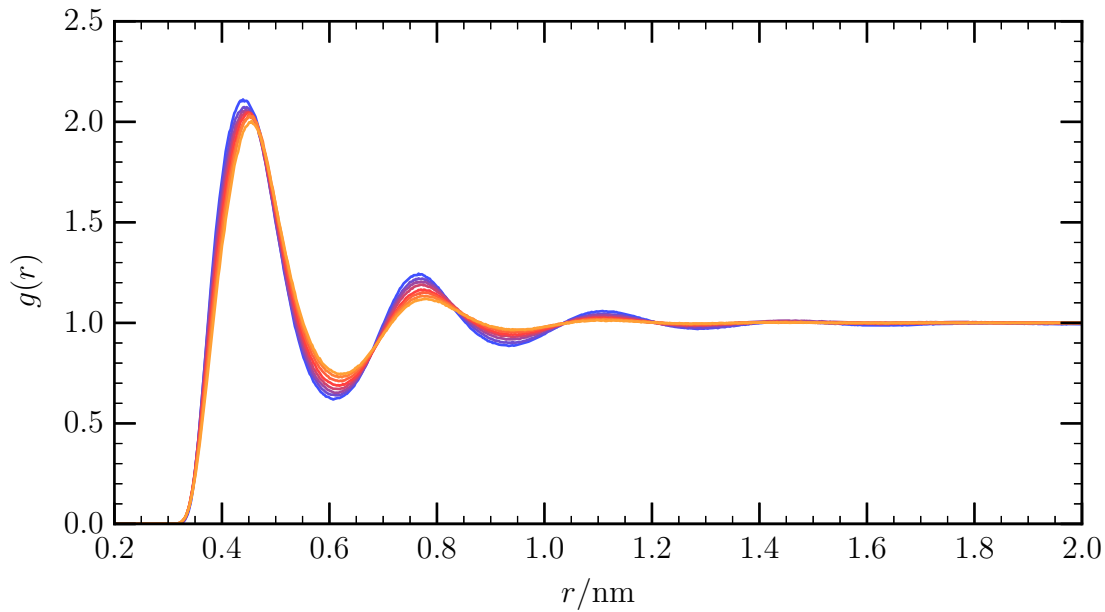


Abbildung 10.7.: Harnstoff-Harnstoff-Paarverteilungsfunktionen für Harnstoff in Wasser mit dem TIP4P/2005-Wassermodell für die Temperaturen 238 K (blau) bis 373 K (gelb).

Die Paarverteilungsfunktionen für Harnstoff gelöst in Wasser (Abbildung 10.7) sind vergleichbar mit denen hydrophober Teilchen. Das erste Maximum zeigt sinkende Werte für steigende Temperatur, was entgegengesetzt zu dem ansonsten in dieser Arbeit beobachteten Verhalten ist. Diese Temperaturabhängigkeit ist jedoch nur sehr schwach ausgeprägt.

Die verwendeten Paarverteilungsfunktionen für TMAO gelöst in Wasser (Abbildung 10.8) zeigen keine Schulter an dem ersten Maximum. Wie auch die Paarverteilungsfunktionen für Harnstoff zeigen jene für TMAO sinkende Werte für das erste Maximum mit steigender Temperatur. Zusätzlich zeigt auch das erste Minimum im Vergleich zu den oben betrachteten Paarverteilungsfunktionen ein inverses Verhalten. Der weitere Verlauf der Funktionen bei hohen Temperaturen zeigt ein schnelles Abflachen nach dem zweiten Minimum, wobei sich die Werte von unten an $g(r) = 1$ annähern und diesen Wert bei etwa $r = 1,3$ nm erreichen. Weitere Extrema sind nur bei tiefen Temperaturen vorhanden, jedoch auch nicht stark ausgeprägt.

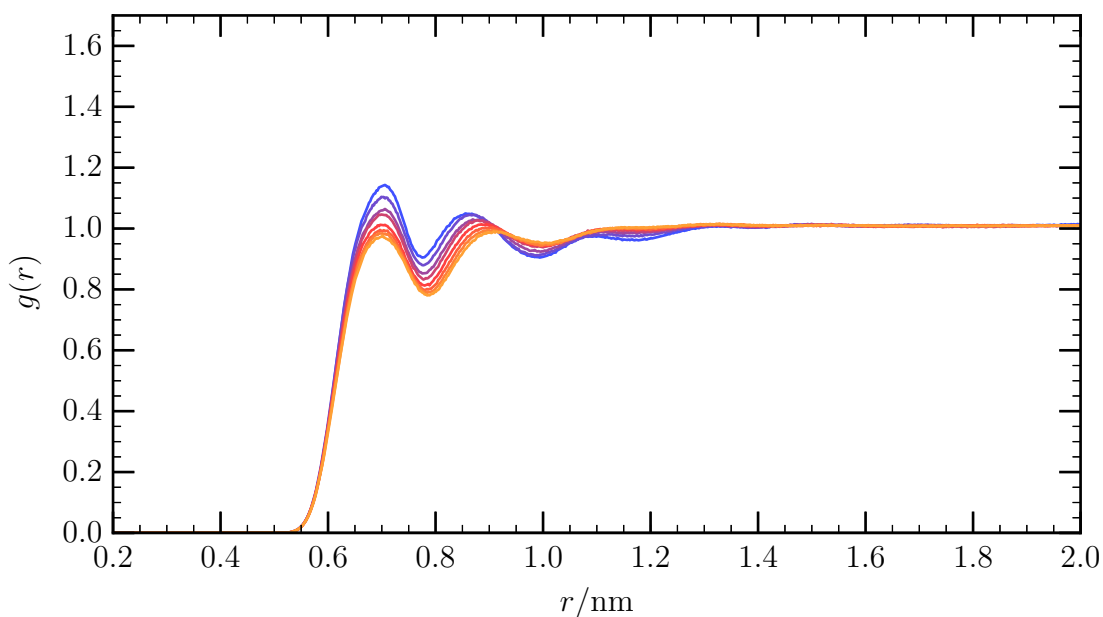


Abbildung 10.8.: TMAO-TMAO-Paarverteilungsfunktionen für TMAO in Wasser mit dem TIP4P/2005-Wassermode für die Temperaturen 238 K (blau) bis 373 K (gelb).

10.2.1. Berechnete Werte im Vergleich

Die berechneten zweiten osmotischen Virialkoeffizienten B für die drei oben beschriebenen Systeme sind in Abbildung 10.9 und Tabelle 10.2 dargestellt. Diese Werte weisen alle im Vergleich zum System Methan gelöst in Wasser um eine Größenordnung geringere negative Steigungen auf. Die Werte liegen für Methanol und Harnstoff im Bereich zwischen $22 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ und $-2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ und für TMAO zwischen $165 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ und $145 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ und sind damit vorwiegend positiv.

Die erhaltenen Werte für Methanol haben eine „BOYLE-Temperatur“ T_B , bei der der zweite osmotische Virialkoeffizient Null ist von etwa 360 K. Dieser Wert ist wenig unter der Siedetemperatur von reinem Wasser. Methanol besitzt eine hydrophobe Methylgruppe, welche mit anderen Methanolkolekülen vorwiegend repulsiv wechselwirkt. Es ist zusätzlich durch die Hydroxygruppe in der Lage untereinander Wasserstoffbrücken auszubilden, was eine starke attraktive Wechselwirkung bewirkt. Im größten Teil des untersuchten Temperaturbereichs sind die Werte für B positiv, was bedeutet, dass die effektive Nettowechselwirkung repulsiv ist. Das kann einerseits darauf zurückgeführt werden, dass die Methylgruppe vom Wasser gut umschlossen werden kann und andererseits darauf, dass neben einer Wasserstoffbrücke zu einem

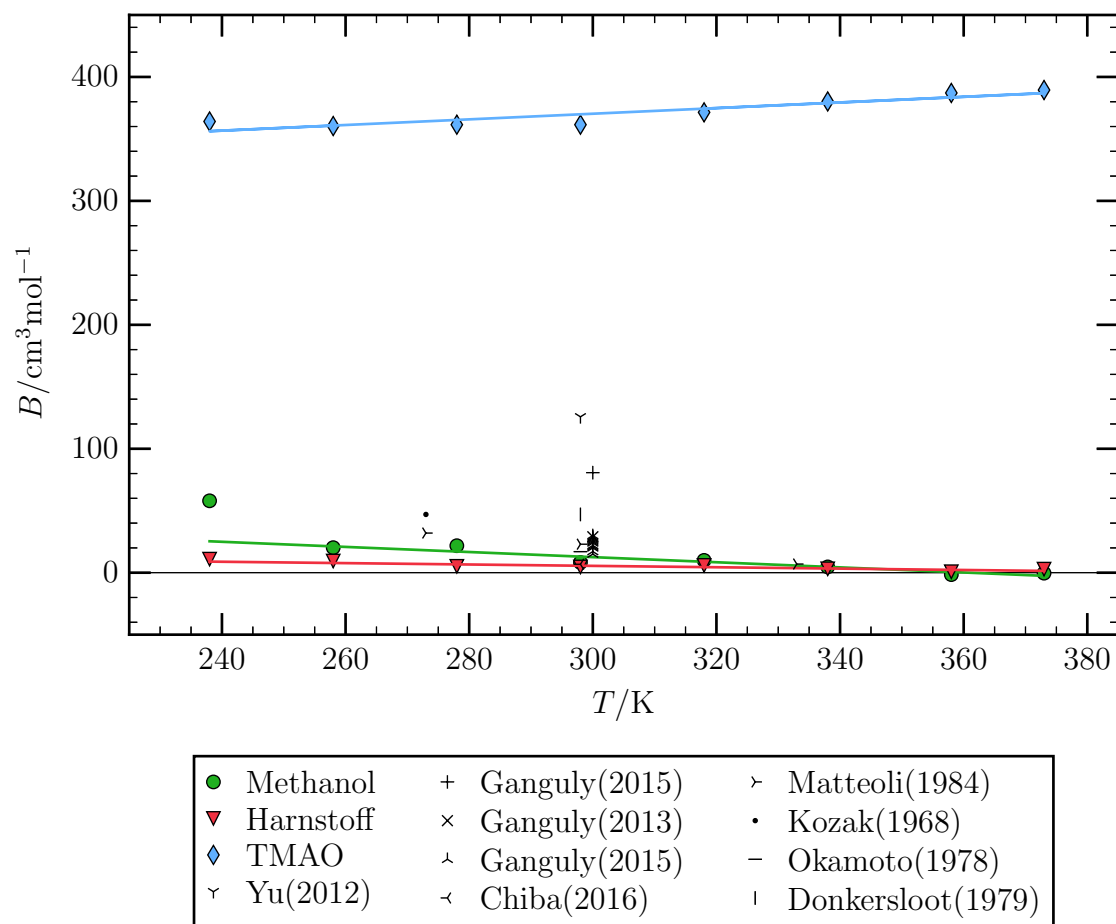


Abbildung 10.9.: Berechnete zweite osmotische Virialkoeffizienten B für Methanol, Harnstoff und TMAO gelöst in TIP4P/2005 Wasser. Zum Vergleich sind Literaturdaten für Methanol von E. Matteoli et al.,^[136] J.J. Kozak et al.,^[137] B.Y. Okamoto et al.^[138] und M.C.A. Donkersloot,^[139] für Harnstoff von P. Ganguly et al.^[140,141] und S. Chiba et al.^[142] und für TMAO von I. Yu et al.^[143] und P. Ganguly et al.^[141] dargestellt.

Tabelle 10.2.: Berechnete zweite osmotische Virialkoeffizienten B für verschiedene Kosolventien gelöst in Wasser.

T/K	$B/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$					
	Methanol		Harnstoff		TMAO	
238	60	± 40	11	± 18	364	± 18
258	20	± 9	9	± 11	360	± 11
278	22	± 10	5	± 10	361	± 9
298	8	± 17	5	± 7	361	± 10
318	10	± 8	6	± 4	371,4	$\pm 2,4$
338	5	± 9	3,1	$\pm 3,0$	380,2	$\pm 1,9$
358	-2	± 5	1	± 7	387	± 4
373	0	± 7	2,9	$\pm 2,7$	389	± 4

benachbarten Methanolmolekül diese auch zu Wassermolekülen ausgebildet werden kann. Der Betrag der Werte ist gering, was zeigt, dass Methanol gelöst in Wasser weder eine Tendenz zum Aggregieren noch zum Separieren besitzt.

Das Temperaturverhalten der Werte für Harnstoff ist dem von Methanol sehr ähnlich mit einem etwas flacheren Verlauf. Es gibt jedoch in dem untersuchten Bereich für B keinen Nulldurchgang. Damit sind die Virialkoeffizienten rein positiv und die effektive Nettowechselwirkung repulsiv. Harnstoff besitzt mit den beiden Aminogruppen und der Carbonylgruppe drei mögliche Schnittstellen für Wasserstoffbrücken, welche sowohl zu benachbarten Harnstoff-, als auch zu Wassermolekülen ausgebildet werden. Dadurch wird es gut in das Wassernetzwerk eingebunden und der Betrag der effektiven Nettowechselwirkung ist im Vergleich zu anderen untersuchten Soluten klein. Das Kohlenstoffatom ist nur von zwei Seiten zugänglich, wodurch das Molekül einen wesentlich kleineren hydrophoben Oberflächenanteil besitzt als Methanol oder TMAO.

Das Solvens TMAO besitzt eine Aminoxydgruppe, welche ausschließlich als Wasserstoffbrückenakzeptor fungiert und drei hydrophobe Methylgruppen. Dadurch können zwischen den Molekülen keine starken, direkten, attraktiven Wechselwirkungen entstehen, wie dies bei Harnstoff und Methanol der Fall ist. Die berechneten Werte für B sind deshalb stark positiv. Dies zeigt erheblich stärkere repulsive effektive Nettowechselwirkungen an. Anders als die bisherigen Daten steigen die Werte für TMAO mit höherer Temperatur an.

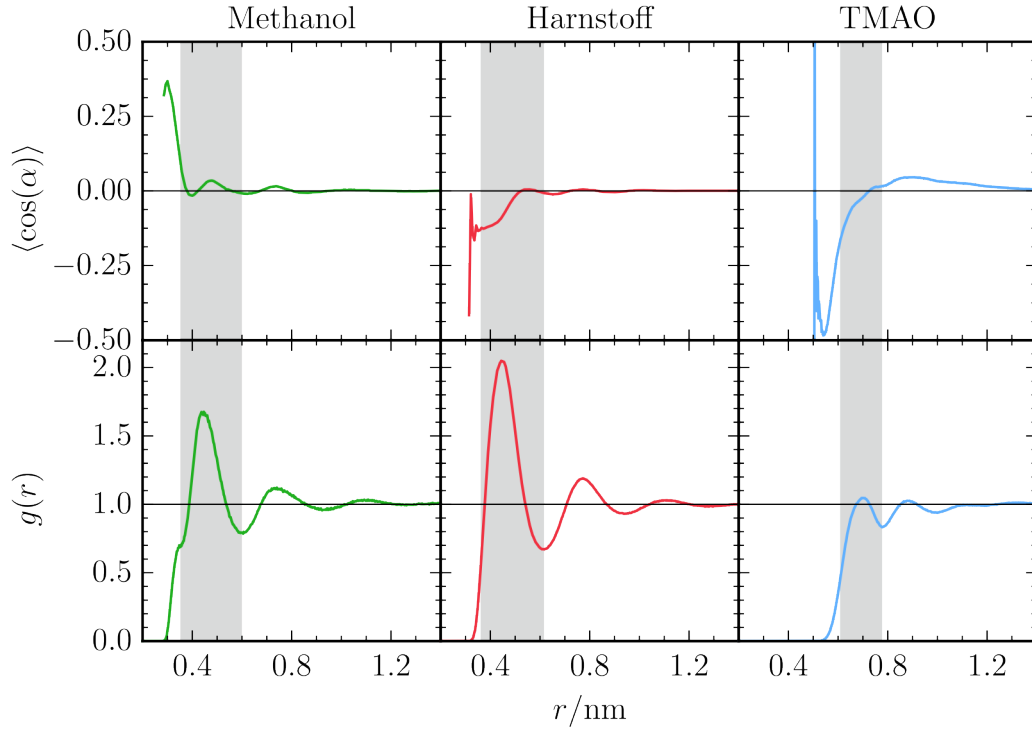


Abbildung 10.10.: Mittlerer Wert $\langle \cos(\alpha) \rangle$ des Winkels α zwischen den C-O- bzw. N-O-Bindungen des jeweiligen Kosolvens und Paarverteilungsfunktion $g(r)$ bei 298 K.

Die direkten Wechselwirkungen dieser drei Solute unterscheiden sich durch die oben beschriebenen Eigenschaften. So bildet Methanol Wasserstoffbrücken aus, die eine attraktive Wechselwirkung bewirken und Harnstoff ist durch die planare Struktur und die ausgeprägten Partialladungen in der Lage attraktive Dipol-Dipol-Wechselwirkungen auszubilden. TMAO kann hingegen keine Wasserstoffbrücken ausbilden und die Methylgruppen schirmen die Partialladungen ab, sodass keine starke Dipol-Dipol-Wechselwirkungen entsteht. Diese Wechselwirkungen spiegeln sich in der mittleren Anordnung der Kontaktpaare wieder. In Abbildung 10.10 ist der Mittelwert $\langle \cos(\alpha) \rangle$ des Winkels α zwischen den C-O- bzw. N-O-Bindungen der jeweiligen Kosolventien in Abhängigkeit des Abstands der Massenschwerpunkte aufgetragen. Methanolköle nehmen im Mittel bei dem Abstand des ersten Maximums der Paarverteilungsfunktion einen Winkel von $\langle \cos(\alpha) \rangle > 0$ ein, was auf die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindung zurück zu führen ist. Diese attraktive Wechselwirkung steht der solvensvermittelten repulsiven Wechselwirkung entgegen, wobei die berechneten Werte des zweiten osmotischen Virialkoeffizienten zeigen, dass die effektive Nettowechselwirkung nahezu Null ist.

Bei dem Kontaktpaar von Harnstoff liegt im Mittel ein Winkel von $\langle \cos(\alpha) \rangle < 0$ vor. Das ist dadurch zu begründen, dass diese Moleküle eine attraktive Dipol-Dipol-Wechselwirkungen besitzen, die bewirkt, dass die Anordnung bevorzugt anti-parallel ist. Ähnlich, wie für Methanol resultiert aus dem Gegenspiel von attraktiver Wechselwirkung zwischen den Molekülen und dem Beitrag des Lösungsmittels eine effektive Nettowechselwirkung, deren Betrag nahezu Null ist.

TMAO zeigt abweichend von Methanol und Harnstoff für das Kontaktpaar einen Wert von $\langle \cos(\alpha) \rangle \approx 0$, was dafür spricht, dass es keine bevorzugte Orientierung besitzt. Dadurch steht der repulsiven solvensvermittelten Wechselwirkung keine starke, direkte Wechselwirkung entgegen. Somit ist die effektive Nettowechselwirkung repulsiv und die Werte des zweiten osmotischen Virialkoeffizienten sind, wie oben gezeigt, deutlich positiv.

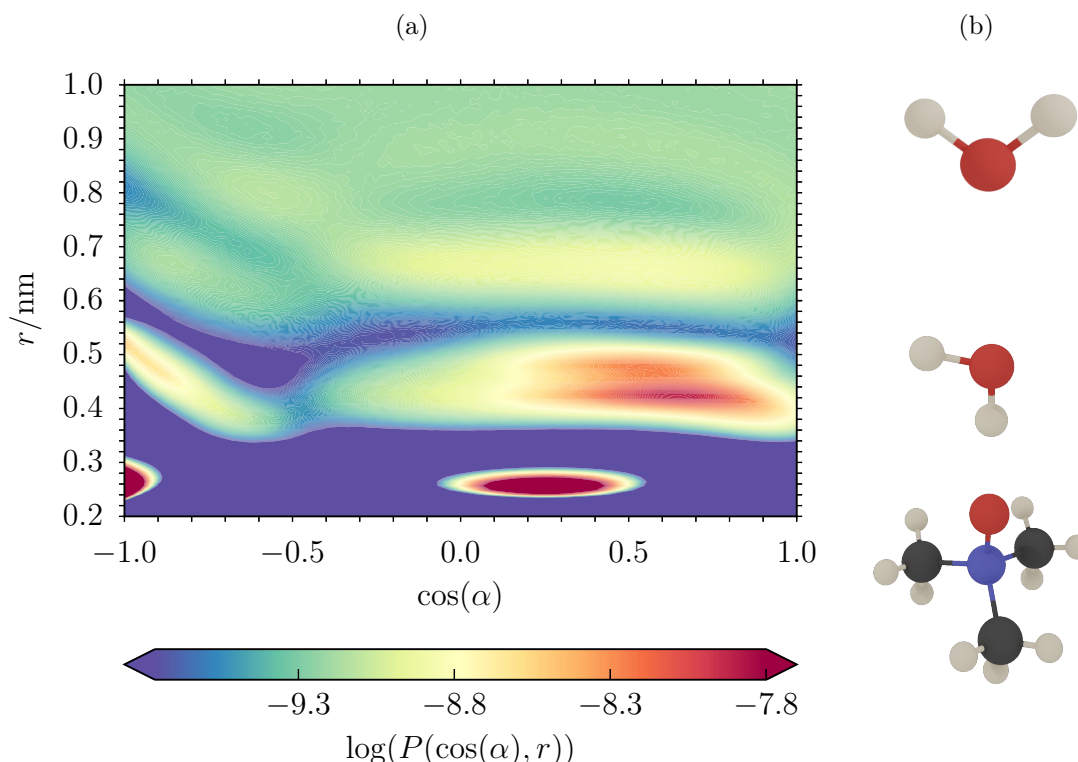


Abbildung 10.11.: Winkelverteilung der Wasser-O-H-Bindung in Bezug zum Schwerpunkt des TMAO-Moleküls. (a) Und schematische Darstellung einer häufigen Anordnung von Wassermolekülen zu einem TMAO-Molekül. (b)

10.2.2. Struktur der Wasserumgebung

Analog zu den Untersuchungen in Abschnitt 7.1 wurden auch für die Kosolventien Methanol, Harnstoff und TMAO die Verteilung der X-O-H Winkel in Bezug zu den X-O Abständen aufgetragen, wobei X den Massenschwerpunkt des jeweiligen Moleküls bezeichnet.

Diese Winkelverteilung für TMAO gelöst in Wasser ist in Abbildung 10.11 dargestellt. Im Vergleich zu Abbildung 7.6 zeigt sich eine entgegengesetzte Anordnung der nächsten Wassermoleküle. So sind im Abstand von ca. 0,25 nm vorwiegend Winkel von $\cos(\alpha) = -1,0$ und $\cos(\alpha) = 0,25$ zu beobachten. Diese Anordnung ist einem Wassermolekül zuzuordnen, welches eine Wasserstoffbrücke mit dem TMAO-Molekül bildet. Die zweite Hülle mit Abständen zwischen 0,35 nm und 0,55 nm von Wassermolekülen bildet eine Überlagerung dreier Zustände. Zum ersten sind es solche Wassermoleküle, die eine Wasserstoffbrücke zu den nächsten Nachbarn ausbilden. Diese besitzen für das Proton, welches in die Wasserstoffbrücke zur inneren

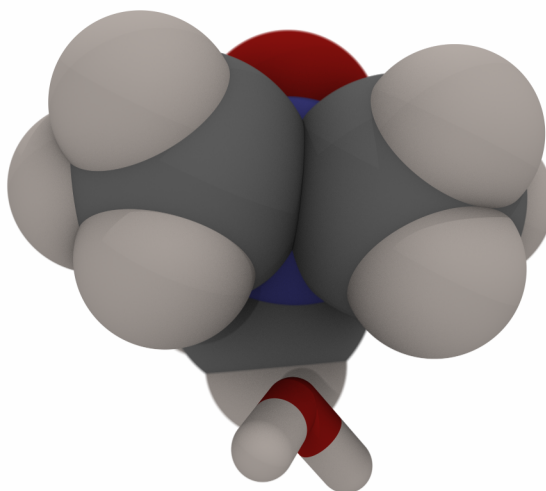


Abbildung 10.12.: Darstellung der Besetzung der Position zwischen den Methylgruppen des TMAO durch ein Wassermolekül als Snapshot aus einer Simulation bei $T = 298\text{ K}$

Schale eingebunden ist einen Winkel von $\cos(\alpha) \approx -1$. Zum zweiten zeigen sich solche Wassermoleküle, die eine Anordnung um die Methylgruppen bilden, wie sie auch für Methan und andere hydrophobe Teilchen in Abbildung 10.5 für die nächsten Nachbarn zu finden ist. Der dritte und zugleich häufigste Zustand ist jedoch einer, bei dem das Wassermolekül zwischen den Methylgruppen so angeordnet ist, dass die beiden Wasserstoffatome in einem Winkel von $\cos(\alpha) \approx 0,6$ von dem TMAO-Molekül weg zeigen, sodass eine attraktive Wechselwirkung des partial negativ geladenen virtuellen Zentrums des Wassers mit dem partial positiv geladenen Stickstoff des TMAO zustande kommt. Dabei zeigt sich in den Simulationen die Position zwischen den drei Methylgruppen, gegenüber der Carbonylgruppe, wie in Abbildung 10.12 dargestellt, als nahezu dauerhaft besetzt. Darüber hinaus ist auch für die dritte Solvathülle eine Struktur zu erkennen, welche der zweiten Hülle ähnelt, jedoch weniger stark ausgebildet ist.

In Abbildung 10.13 sind die Winkelverteilungen für Methanol, Harnstoff und TMAO für die Temperaturen 238 K, 298 K und 373 K dargestellt. Wie auch die Werte des ersten osmotischen Virialkoeffizienten zeigen sich hier nur leichte Veränderungen mit der Temperatur. Bei höherer Temperatur sind die Extrema weniger stark ausgeprägt und es zeigt sich dadurch für größere Abstände eine weniger scharf strukturierte Wasserumgebung.

Die Umgebungen von Methanol und Harnstoff weisen eine sehr ähnliche Wasserstruktur auf. So zeigen sich bei beiden Molekülen O-H-Bindungen, welche in

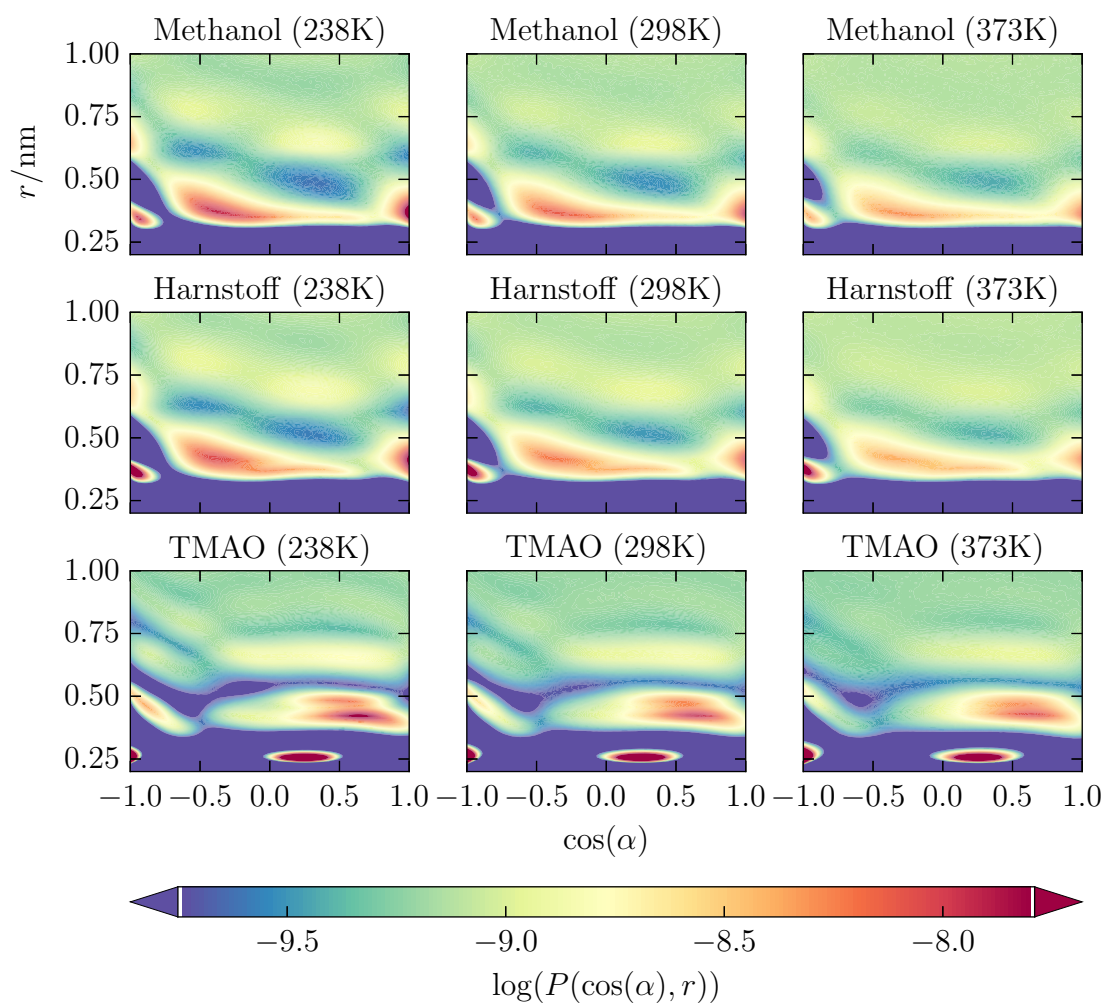


Abbildung 10.13.: Winkelverteilung der Wasser-O-H-Bindung in Bezug zum Schwerpunkt des betrachteten Soluts bei Temperaturen von 238, 298 und 373 K für die Solute Methanol, Harnstoff und TMAO.

Richtung des Moleküls gerichtet sind und so als Wasserstoffbrücke mit dem Sauerstoffatom des Soluts wechselwirken können. Das Maximum bei $\cos(\alpha) = -1$ liegt jedoch für Harnstoff ($r = 0,38 \text{ nm}$) bei etwas größerem Abstand als für Methanol ($r = 0,35 \text{ nm}$), da dieses Molekül größer ist. Daneben treten auch in beiden Fällen O-H-Bindungen mit Winkeln von $\cos(\alpha) = -0,5$ und $\cos(\alpha) = 1,0$ auf, wie sie auch bei der Wasserumgebung von hydrophoben Teilchen zu finden sind (siehe Abschnitt 7.1). Und es zeigen sich, ebenfalls in jeweils etwa dem gleichen Abstand, solche O-H-Bindungen im Winkel von $\cos(\alpha) = 0,3$, welche bei Wassermolekülen vorkommen, die eine Wasserstoffbrücke als Akzeptor bilden. Dieses Maximum ist in der Umgebung von Harnstoff stärker ausgeprägt, was auf die Aminogruppen zurückgeführt werden kann.

Da es sich bei den untersuchten Kosolventien um größere Moleküle handelt, welche nicht kugelsymmetrisch sind, wurde die Verteilung des umgebenden Lösungsmittels in Abhängigkeit der Orientierung dieser Moleküle berechnet. Dazu wurde eine z -Achse definiert, welche für Methanol auf die C-O-Bindung und für TMAO auf die N-O-Bindung festgelegt wurde. Nun wurde neben dem Abstand zum Massenschwerpunkt des jeweiligen Moleküls auch die Position auf dieser z -Achse ermittelt, wobei positive z -Werte in Richtung des Sauerstoffatoms und negative z -Werte in Richtung des Kohlenstoff- bzw. Stickstoffatoms verlaufen. Diese Auftragungen sind in Abbildung 10.14 dargestellt.

Die Verteilung der Wassermoleküle um Methanol zeigen eine deutlich erhöhte Wahrscheinlichkeitsdichte nahe dem Hydroxy-Sauerstoffatom. Diese Moleküle sind in eine Wasserstoffbrücke eingebunden und weisen daher eine sehr schmale Verteilung auf. Des Weiteren ist um die Methylgruppe eine erhöhte Dichte an Wassermolekülen zu beobachten, was auf die Effekte zurückzuführen ist, die auch in Abschnitt 7.1 geschildert sind. Über die erste Solvathülle hinaus ist ein weiteres Maximum oberhalb der wasserstoffbrücken-gebundenen Wassermoleküle und ein Minimum um die Methylgruppe zu erkennen.

Eine sehr ähnliche Anordnung der Wassermoleküle zeigt sich um ein Harnstoffmolekül. Da dieses aber keine Hydroxy- sondern eine Carbonylgruppe besitzt, tritt das Maximum der Wasserstoffbrücke nahezu bei einem Winkel von 180° zu der C-O-Bindung auf. Zusätzlich erscheinen zwei flachere Maxima, welche auf Wasserstoffbrücken zu den Aminogruppen zurückgeführt werden können. Für die Wassermoleküle des Maximums bei $r = 0,3 \text{ nm}$ und $z = 0,1 \text{ nm}$ ist es auch möglich, dass diese eine Wasserstoffbrücke zu denjenigen ausbilden, die an der Carbonylgruppe gebunden sind.

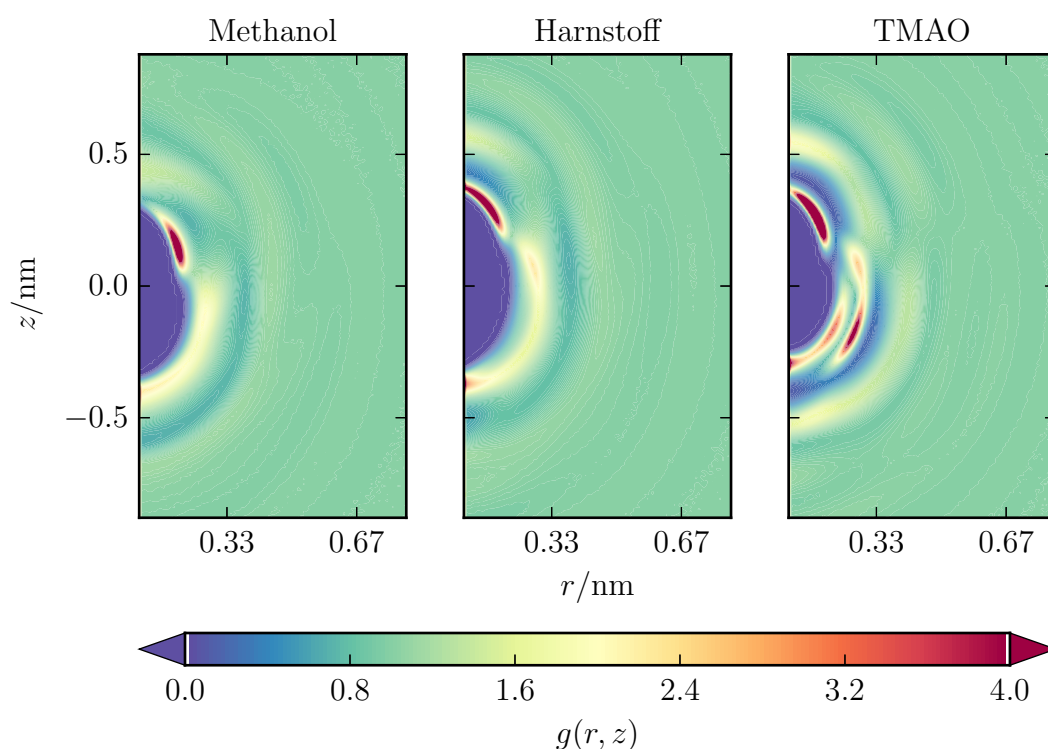


Abbildung 10.14.: Verteilung der Wassermoleküle um die z -Achse der drei Kosolventien Methanol (C-O-Achse), Harnstoff (C-O-Achse) und TMAO (N-O-Achse).

Verglichen mit Methanol und Harnstoff zeigt sich für TMAO eine stärker lokalisierte Wasserumgebung. Das Maximum für die Wasserstoffbrücke am Aminoxidsauerstoff bei $r = 0,1$ nm und $z = 0,3$ nm und die Maxima bei $r = 0,0$ nm und $z = -0,3$ nm und $r = 0,3$ nm und $z = 0,1$ nm sind vergleichbar mit denen bei Harnstoff, jedoch von tieferen Minima umgeben. Es erscheinen zusätzlich zwei Maxima im Bereich der Methylgruppen, welche Wassermoleküle repräsentieren, die zwischen diesen lokalisiert sind. Um diese stark ausgeprägten Maxima finden sich weitere breite Akkumulationen von Wassermolekülen, was zeigt, dass die Wasserumgebung um TMAO in stärkerem Maße als um die zuvor untersuchten Solute strukturiert ist. Diese starke Strukturierung bis in die zweite und teilweise die dritte Solvathülle kann auch verhindern, dass die TMAO-Moleküle nahe zueinander kommen^[144] und bewirkt somit sehr repulsive Wechselwirkungen und die sehr hohen Werte des zweiten osmotischen Virialkoeffizienten.

11. Zusammenfassung

In dieser Arbeit konnte eine Methode zur Berechnung des zweiten Virialkoeffizient des osmotischen Drucks B mittels molekulardynamischer Simulation vorgestellt werden. Diese wurde für hydrophobe Teilchen in wässriger Lösung erfolgreich angewendet. Das System Methan gelöst in Wasser wurde im Detail betrachtet und es wurde die Temperaturabhängigkeit von B mit Literaturdaten verglichen. Dabei zeigte sich eine gute Übereinstimmung, besonders mit jüngeren Literaturdaten, was verdeutlicht, dass die verwendete Methode gut geeignet ist. Die Wasserstruktur um die Methanteilchen wurde näher betrachtet, um eine genauere Einsicht in die erste und zweite Solvähülle und Orientierung der Wassermoleküle und deren Einfluss auf die Wechselwirkung zwischen gelösten Teilchen zu erlangen.

Weiterhin wurde das System Methan, gelöst in Wasser unter Verwendung verschiedener Wasserkraftfelder untersucht, wobei die Wassermodelle SPC, SPC/E, TIP3P, TIP4P/Ew, TIP4P/2005, TIP4P/Ice, TIP4P/ ϵ und TIP5P verwendet wurden. Es wurde die Orientierung der Wassermoleküle in der Methanumgebung untersucht, um Unterschiede zwischen den Wassermodellen darzustellen. Dabei zeigt sich, dass besonders das Dreizentrenmodell TIP3P und das Fünfzentrenmodell TIP5P deutlich von dem Temperaturverhalten der anderen Modelle abweichen, da sie die Temperaturabhängigkeit der Wasserstruktur weniger gut beschreiben. Auch das Vierzentrenmodell TIP4P/Ice gibt die Struktur des flüssigen Wassers unzureichend wieder, da dieses Kraftfeld für die korrekte Beschreibung der Eisphasen angepasst wurde. Als besonders geeignet stellten sich dagegen die Dreizentrenmodelle SPC und SPC/E, sowie die Vierzentrenmodelle TIP4P/Ewald, TIP4P/2005 und TIP4P/ ϵ heraus. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit früheren Untersuchungen zu verschiedenen physikalischen Eigenschaften des Wassers, die zum Beispiel in den Referenzen [130–132] Zum Vergleich unterschiedlicher Wassermodelle herangezogen wurden.

Für das System Methan gelöst in Wasser wurde die Abhängigkeit des osmotischen Virialkoeffizienten B vom Druck mit den Wassermodellen TIP3P, TIP4P/2005, TIP4P/Ice und TIP5P berechnet und verglichen. Das bereits zuvor benutzte Vier-

zentrenmodell TIP4P/2005 diene dabei als Referenzmodell, da es die Eigenschaften des Wassers gut wiedergibt. Neben der Anordnung der umgebenden Wassermoleküle wurden die Anteile der ersten Methan-„Solvatationsschalen“ am zweiten osmotischen Virialkoeffizienten berechnet und für die Wassermodelle TIP4P/2005 und TIP3P vergleichend dargestellt.

Nachdem gezeigt werden konnte, dass, für das System Methan gelöst in Wasser, das TIP4P/2005-Wassermodell gut geeignet ist um die Temperaturabhängigkeit des zweiten osmotischen Virialkoeffizienten zu untersuchen, wurde B für die Solute Argon, Xenon, Quecksilber, Methanol, Harnstoff und Trimethylaminoxid jeweils gelöst in Wasser unter Verwendung dieses Wassermodells berechnet. Für diese Systeme wurde die Struktur und Orientierung der Wasserumgebung berechnet und verglichen, um Einsicht in die jeweiligen Solvathüllen und deren Einfluss auf die Wechselwirkung zwischen den gelösten Teilchen zu gewähren.

Für die nicht-sphärischen Kosolventien Methanol, Harnstoff und TMAO wurde zusätzlich die Verteilung der umgebenden Wassermoleküle in Abhängigkeit der Orientierung des Soluts berechnet, wobei gezeigt werden konnte, dass besonders TMAO eine ausgeprägt strukturierte Wasserumgebung besitzt.

Zudem konnten die schwachen effektiven Nettowechselwirkungen von Methanol und Harnstoff und die starken, repulsiven, effektiven Nettowechselwirkungen von TMAO, mithilfe der Orientierung der Kontaktpaare erklärt werden. Die direkten attraktiven Wechselwirkungen werden bei Methanolkolekülen durch Wasserstoffbrücken und bei Harnstoff durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen bewirkt, welche den repulsiven, solvensvermittelten Wechselwirkungen entgegen stehen. TMAO-Moleküle können eine solche attraktive Wechselwirkung nicht ausbilden, weswegen insgesamt die repulsiven Wechselwirkungen überwiegen und der zweite Virialkoeffizient des osmotischen Drucks hohe, positive Werte besitzt.

A. Anhang

Vergleich der Methanmodelle

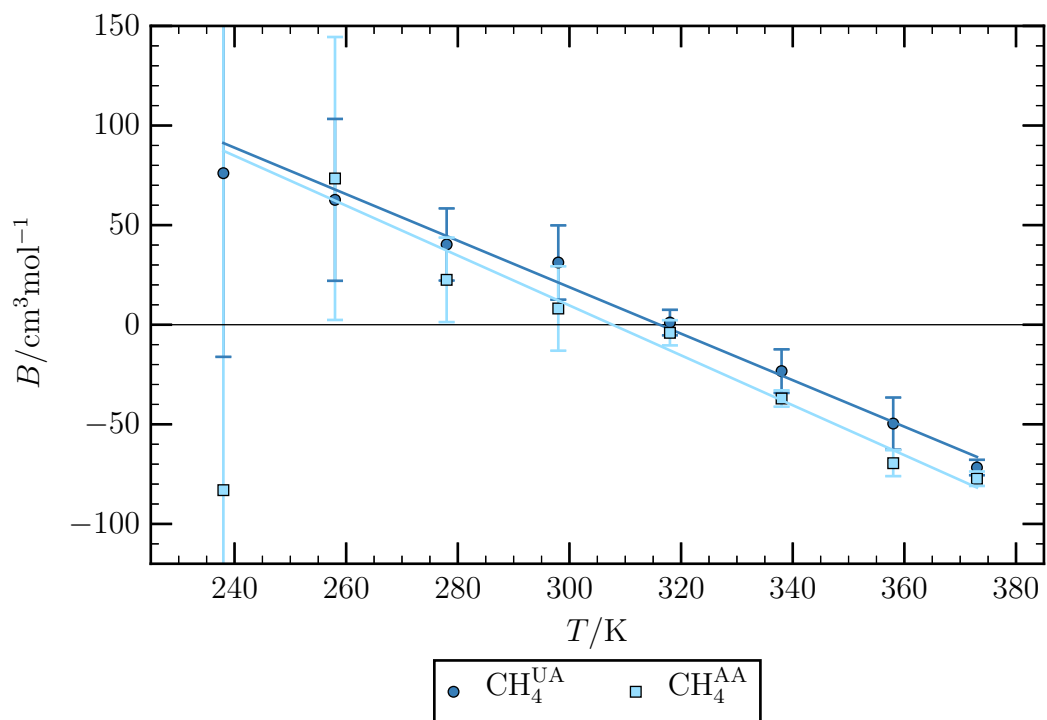


Abbildung A.1.: Berechnete zweite osmotische Virialkoeffizienten B für Methan in Wasser mit dem United Atom Modell (CH_4^{ua}) und dem All Atom Modell (CH_4^{aa}).

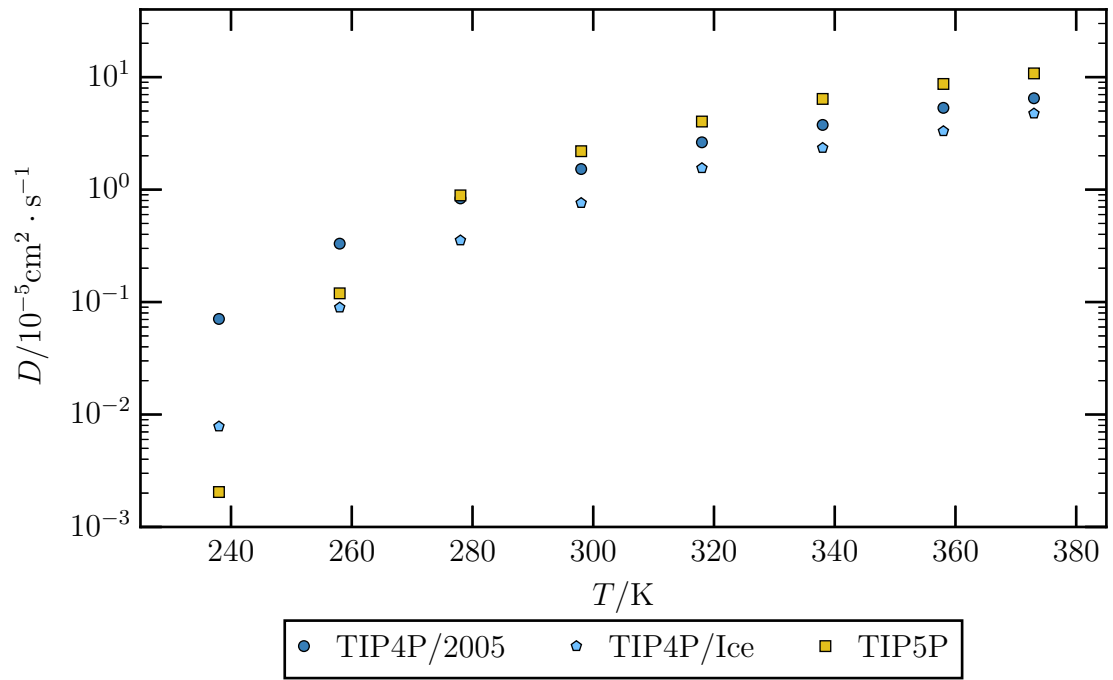


Abbildung A.2.: Diffusionskoeffizienten für Methan gelöst in Wasser.

Paarverteilungsfunktionen

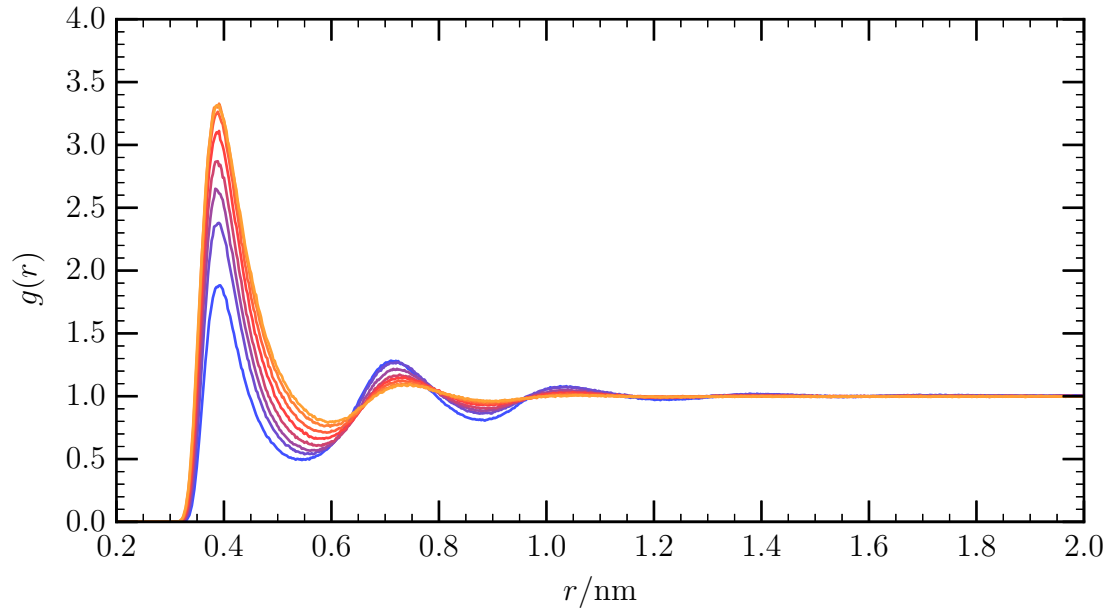


Abbildung A.3.: Methan-Methan-Paarverteilungsfunktionen für Methan in Wasser mit dem SPC-Wassermmodell für die Temperaturen 238 K (blau) bis 373 K (gelb).

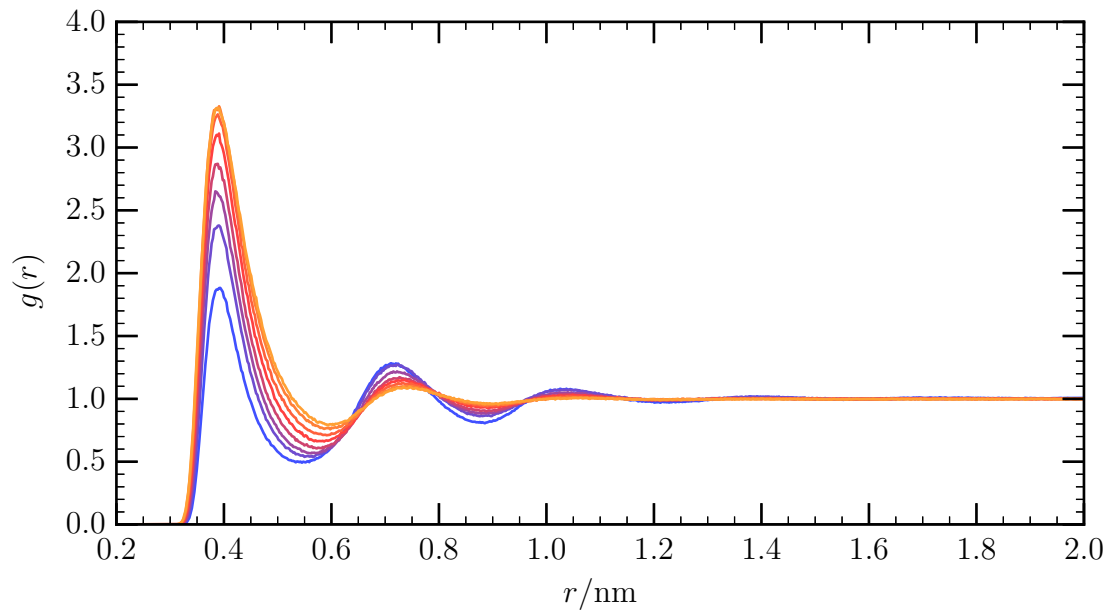


Abbildung A.4.: Methan-Methan-Paarverteilungsfunktionen für Methan in Wasser mit dem SPC/E-Wassermmodell für die Temperaturen 238 K (blau) bis 373 K (gelb).

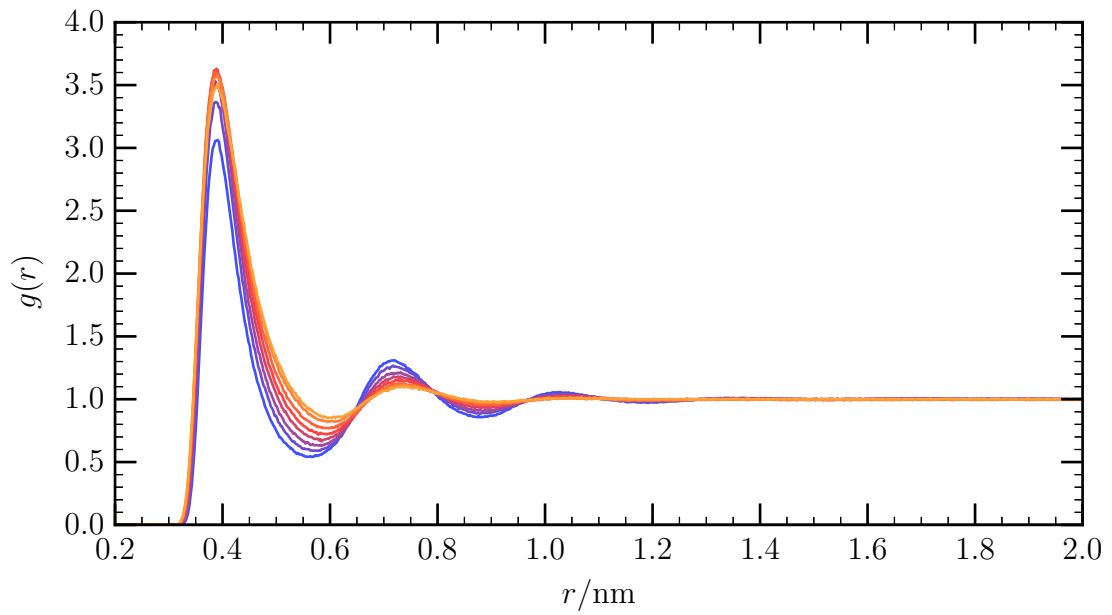


Abbildung A.5.: Methan-Methan-Paarverteilungsfunktionen für Methan in Wasser mit dem TIP3P-Wassermmodell für die Temperaturen 238 K (blau) bis 373 K (gelb).

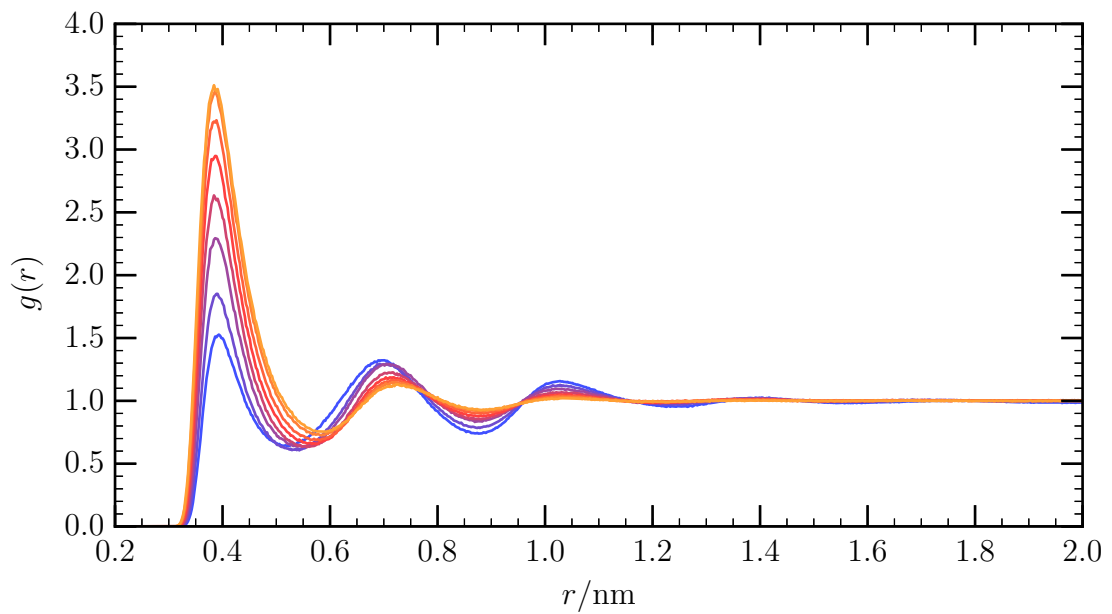


Abbildung A.6.: Methan-Methan-Paarverteilungsfunktionen für Methan in Wasser mit dem TIP4P/ ϵ -Wassermmodell für die Temperaturen 238 K (blau) bis 373 K (gelb).

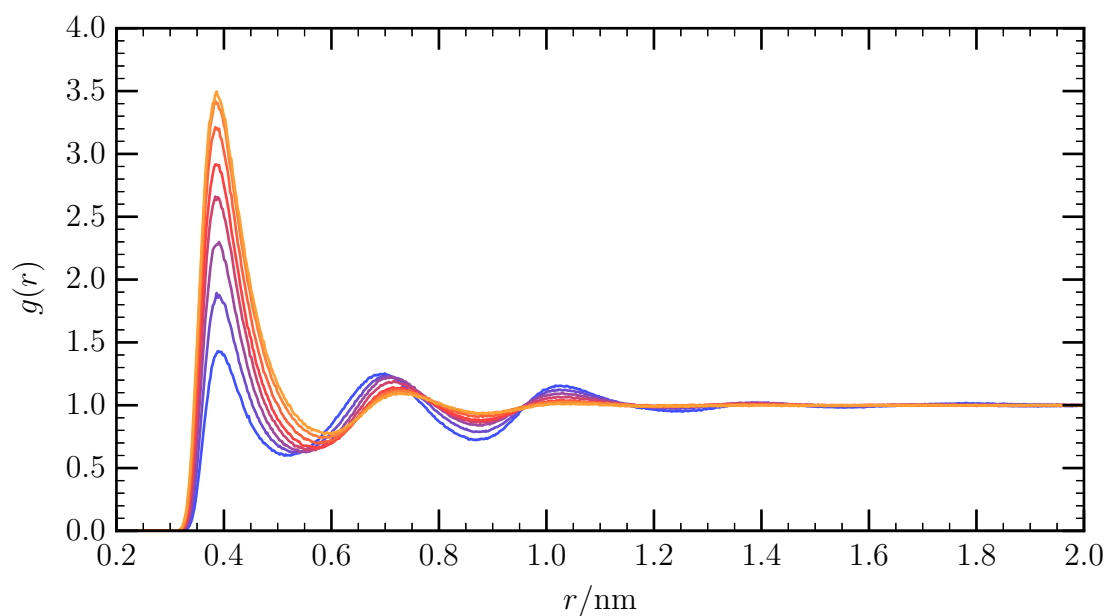


Abbildung A.7.: Methan-Methan-Paarverteilungsfunktionen für Methan in Wasser mit dem TIP4P/Ew-Wassermodell für die Temperaturen 238 K (blau) bis 373 K (gelb).

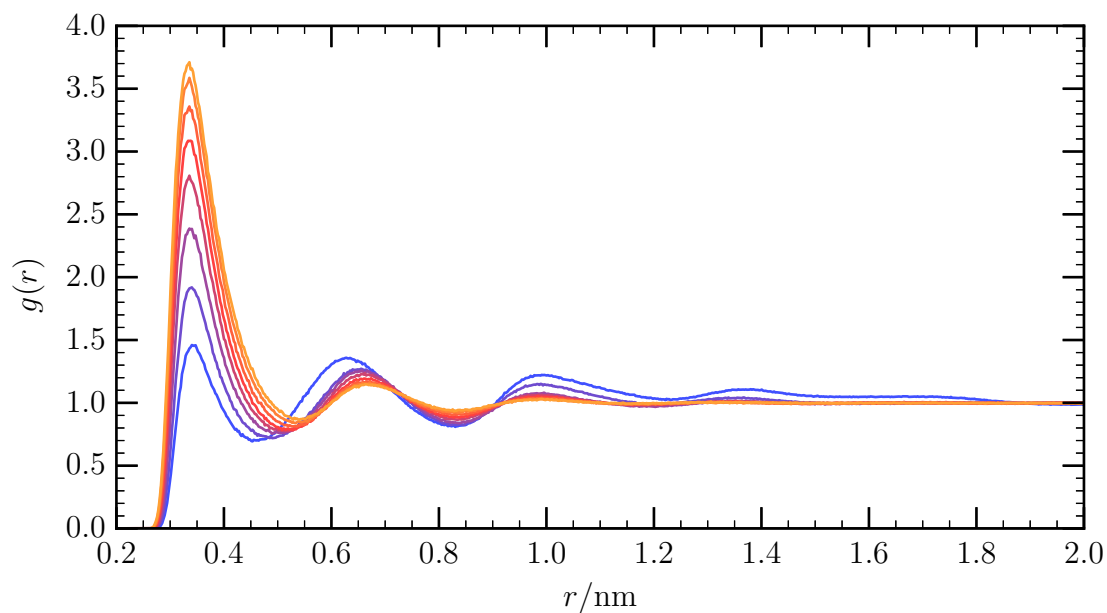


Abbildung A.8.: Methan-Methan-Paarverteilungsfunktionen für Methan in Wasser mit dem TIP4P/Ice-Wassermodell für die Temperaturen 238 K (blau) bis 373 K (gelb).

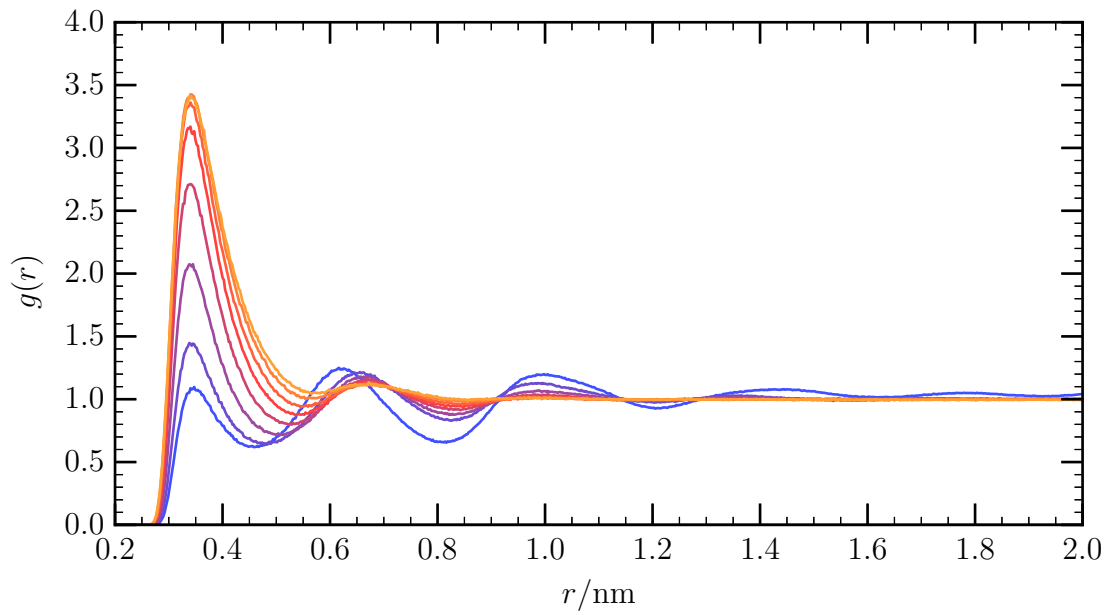


Abbildung A.9.: Methan-Methan-Paarverteilungsfunktionen für Methan in Wasser mit dem TIP5P-WassermodeLL für die Temperaturen 238 K (blau) bis 373 K (gelb).

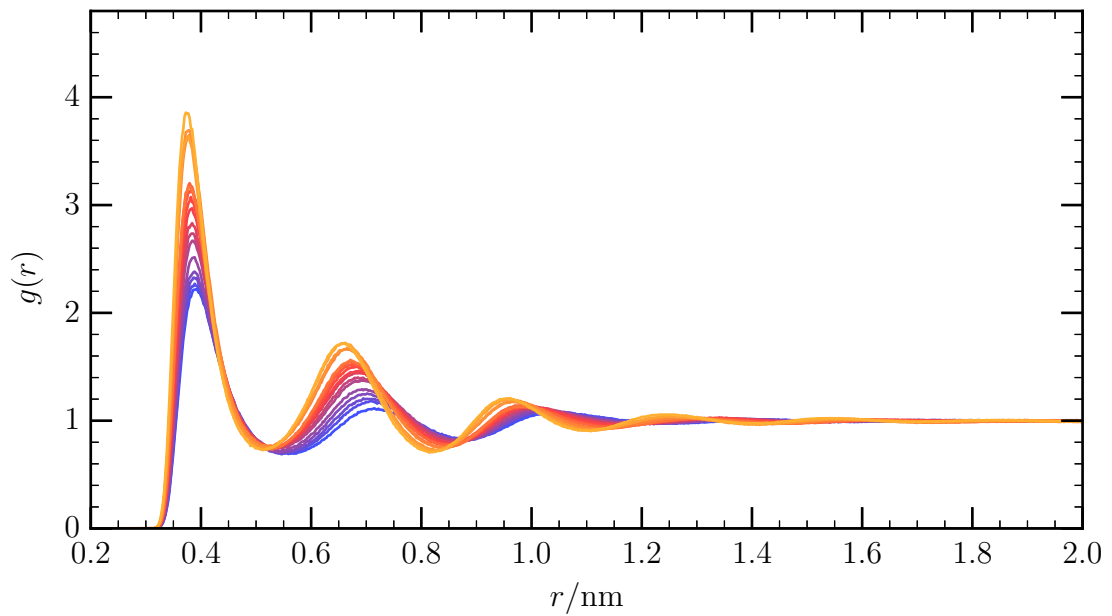


Abbildung A.10.: Methan-Methan-Paarverteilungsfunktionen für Methan in Wasser mit dem TIP4P/Ice-WassermodeLL für die Drücke -1,2 kbar (blau) bis 8 kbar (gelb).

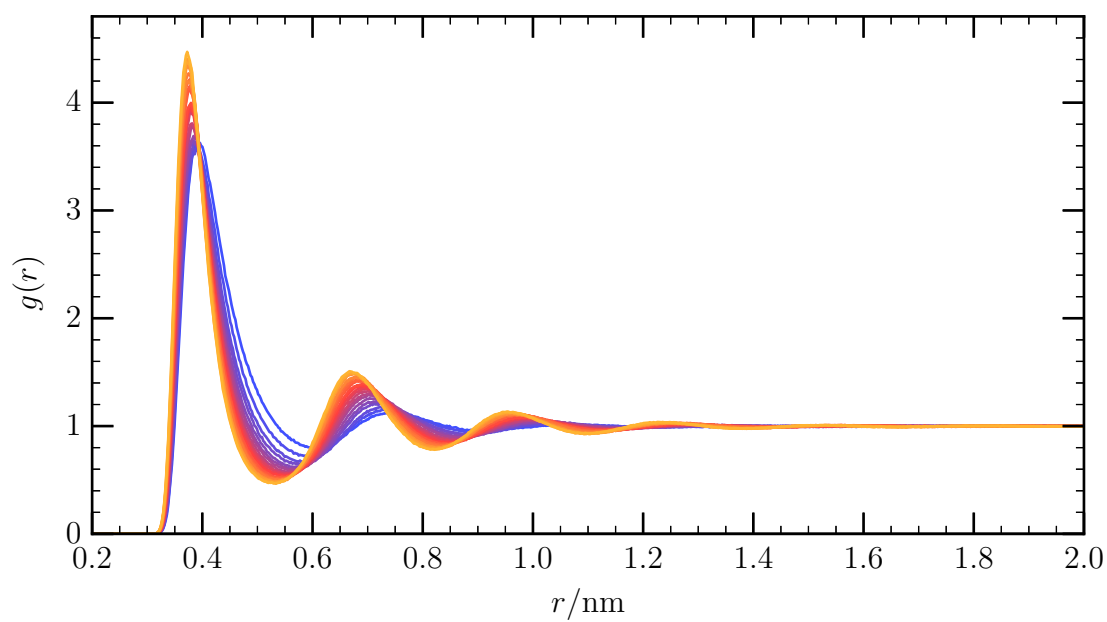


Abbildung A.11.: Methan-Methan-Paarverteilungsfunktionen für Methan in Wasser mit dem TIP3P-Wassermmodell für die Drücke $-0,8$ kbar (blau) bis 8 kbar (gelb).

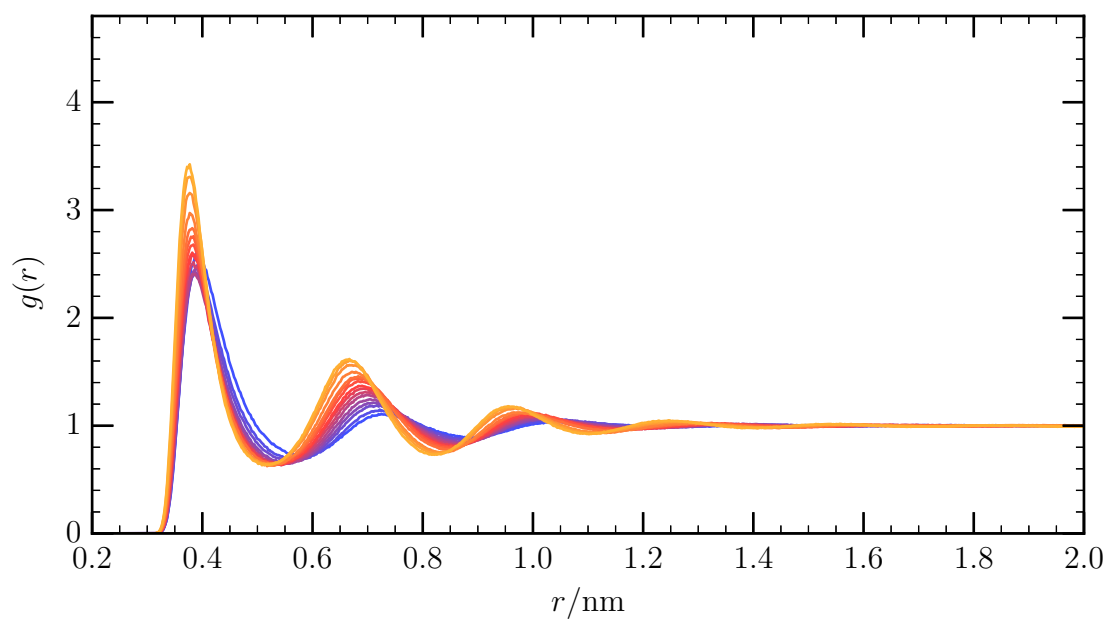


Abbildung A.12.: Methan-Methan-Paarverteilungsfunktionen für Methan in Wasser mit dem TIP5P-Wassermmodell für die Drücke $-0,8$ kbar (blau) bis 8 kbar (gelb).

Winkelverteilung von Wasser-O-H-Bindungen um Methan

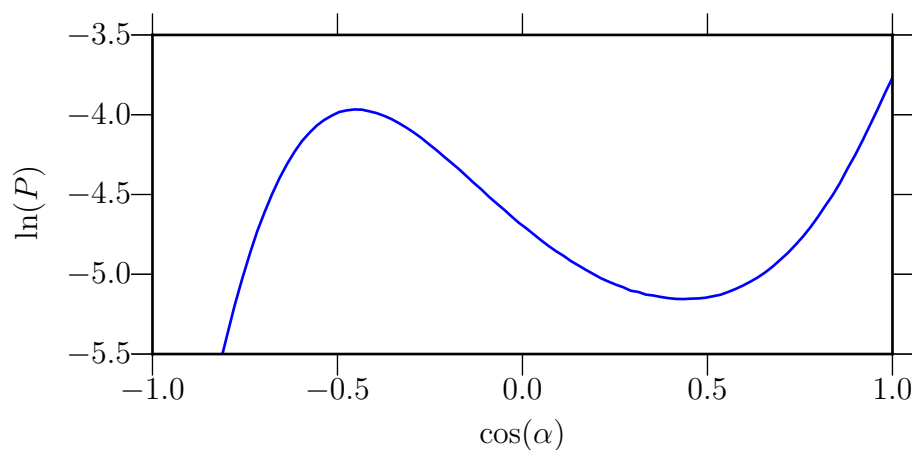


Abbildung A.13.: Summierte Werte der ersten Solvatationsschale mit den Abständen von 0,2 nm bis 0,5 nm für das System Methan in TIP4P/2005-Wasser bei 298 K.

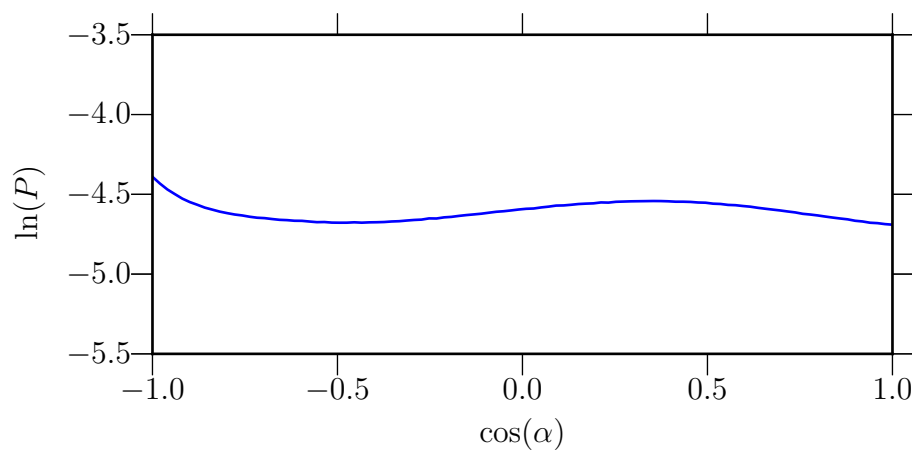


Abbildung A.14.: Summierte Werte der zweiten Solvatationsschale mit den Abständen von 0,5 nm bis 0,74 nm für das System Methan in TIP4P/2005-Wasser bei 298 K.

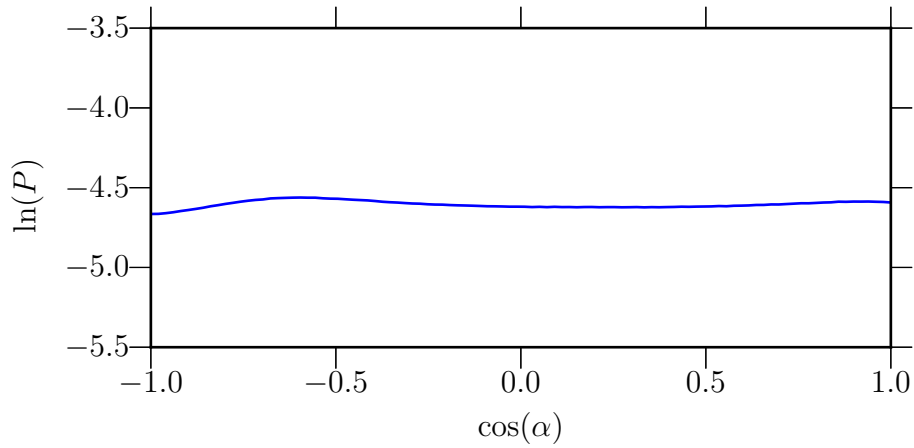


Abbildung A.15.: Summierte Werte der zweiten Solvationsschale mit den Abständen von 0,74 nm bis 1,0 nm für das System Methan in TIP4P/2005-Wasser bei 298 K.

Verwendete Anpassungsparameter

Tabelle A.1.: Anpassungsparameter für die Funktion $h_{\text{fit}}(r)$ für das System Methan in Wasser mit dem TIP3P-Wassermodell.

T/K	A	ξ	a	θ	c
238	6,705 009	0,220 076	19,511 650	20,462 834	0,016 300
258	5,718 042	0,216 222	19,760 923	20,774 367	0,079 400
278	5,856 484	0,205 271	19,679 960	20,759 224	0,009 290
298	5,346 852	0,197 888	20,084 223	21,225 176	0,052 030
318	6,723 521	0,179 546	20,139 092	21,352 063	-0,038 800
338	6,945 720	0,171 071	20,183 827	21,507 115	0,156 700
358	-10,617 946	0,150 590	21,186 590	19,438 113	0,119 000
373	-17,722 636	0,134 607	21,687 982	19,952 565	0,000 990

Tabelle A.2.: Anpassungsparameter für die Funktion $h_{\text{fit}}(r)$ für das System Methan in Wasser mit dem SPC-Wassermodell.

p/bar	A	ξ	a	θ	c
238	6,628 688	0,238 169	17,944 219	19,026 331	−0,135 200
258	3,989 199	0,253 340	18,659 416	19,739 813	−0,232 890
278	5,162 659	0,224 071	18,772 448	19,892 586	−0,033 290
298	6,410 708	0,203 483	18,367 072	19,591 172	0,010 190
318	4,558 870	0,206 423	18,931 711	20,188 463	−0,013 110
338	6,370 594	0,183 213	18,756 560	20,139 479	0,036 800
358	7,684 716	0,169 045	18,181 611	19,710 800	0,086 000
373	6,985 377	0,165 546	18,680 955	20,215 944	0,115 400

Tabelle A.3.: Anpassungsparameter für die Funktion $h_{\text{fit}}(r)$ für das System Methan in Wasser mit dem SPC/E-Wassermodell.

p/bar	A	ξ	a	θ	c
238	4,776 033	0,277 171	17,758 833	18,770 931	−0,018 000
258	4,754 070	0,257 652	18,174 367	19,208 981	−0,074 200
278	4,775 337	0,243 091	18,226 165	19,301 913	−0,055 990
298	4,495 786	0,230 596	18,577 057	19,688 596	0,002 900
318	5,849 192	0,207 106	18,438 474	19,616 796	−0,021 800
338	4,650 897	0,206 082	18,604 908	19,850 531	−0,012 110
358	6,664 477	0,183 600	18,115 602	19,514 258	0,067 790
373	4,733 972	0,189 162	18,617 710	20,003 359	0,040 490

Tabelle A.4.: Anpassungsparameter für die Funktion $h_{\text{fit}}(r)$ für das System Methan in Wasser mit dem TIP4P/Ew-Wassermodell.

p/bar	A	ξ	a	θ	c
238	4,447 809	0,300 638	17,206 197	18,166 140	−0,057 000
258	3,826 991	0,290 074	17,747 412	18,711 523	−0,095 590
278	3,590 279	0,271 170	18,190 465	19,151 462	−0,230 100
298	4,670 706	0,239 002	18,113 452	19,129 011	−0,140 000
318	7,855 498	0,201 339	17,795 470	18,907 528	0,066 500
338	6,094 570	0,200 839	18,101 508	19,243 164	0,048 200
358	5,086 993	0,197 427	18,434 321	19,600 102	−0,018 990
373	9,379 398	0,170 803	17,569 813	18,923 588	0,121 300

Tabelle A.5.: Anpassungsparameter für die Funktion $h_{\text{fit}}(r)$ für das System Methan in Wasser mit dem TIP4P/Ice-Wassermodell.

T/K	A	ξ	a	θ	c
238	2,512 320	0,366 967	17,487 635	18,408 203	−0,797 000
258	4,172 330	0,287 627	17,708 234	18,635 481	−0,496 100
278	4,665 433	0,260 657	18,041 551	18,973 422	−0,142 410
298	6,428 916	0,227 518	18,041 109	18,992 018	−0,011 800
318	5,599 816	0,222 573	18,312 830	19,277 387	0,026 090
338	6,501 704	0,204 503	18,347 679	19,376 826	0,105 110
358	6,874 955	0,192 541	18,392 047	19,486 632	0,205 500
373	6,017 070	0,190 453	18,387 234	19,529 760	0,077 900

Tabelle A.6.: Anpassungsparameter für die Funktion $h_{\text{fit}}(r)$ für das System Methan in Wasser mit dem TIP4P/ ε -Wassermodell.

p/bar	A	ξ	a	θ	c
238	3,395 723	0,324 351	17,553 412	18,529 904	0,150 600
258	3,999 021	0,287 248	17,884 644	18,852 979	−0,198 980
278	3,529 036	0,274 652	18,597 627	19,546 120	−0,276 080
298	4,860 295	0,240 297	18,361 488	19,341 378	−0,122 720
318	5,076 956	0,226 411	18,423 564	19,439 026	−0,052 300
338	6,427 968	0,203 891	18,406 141	19,491 207	−0,102 700
358	5,837 530	0,198 875	18,730 445	19,846 250	−0,040 910
373	6,244 275	0,189 960	18,476 838	19,681 660	0,070 900

Tabelle A.7.: Anpassungsparameter für die Funktion $h_{\text{fit}}(r)$ für das System Methan in Wasser mit dem TIP5P-Wassermodell.

p/bar	A	ξ	a	θ	c
238	2,117 477	0,411 412	15,712 496	16,026 136	0,100 000
258	1,241 900	0,385 144	16,634 396	16,831 501	−0,384 200
278	2,413 735	0,263 214	17,526 215	17,793 497	−0,239 500
298	3,230 854	0,217 309	18,577 257	18,833 796	−0,075 900
318	2,577 725	0,207 652	19,276 908	19,497 682	0,051 490
338	3,010 608	0,181 419	20,487 436	20,697 502	0,105 990
358	0,914 436	0,200 850	23,813 035	23,851 944	0,075 800
373	−23,467 209	0,268 788	0,015 244	4,715 066	0,190 000

Tabelle A.8.: Anpassungsparameter für die Funktion $h_{\text{fit}}(r)$ für das System Methan in Wasser mit dem TIP3P-Wassermodell.

p/bar	A	ξ	a	θ	c
−800	−7,306 253	0,171 975	19,760 142	18,256 204	0,142 700
−400	6,403 373	0,183 843	19,769 316	21,139 345	0,040 300
0	6,985 171	0,188 920	19,601 151	20,764 355	0,174 200
400	4,805 356	0,207 909	20,439 166	21,388 430	0,054 110
800	4,562 906	0,216 548	20,467 845	21,244 755	0,097 000
1200	5,207 034	0,214 363	20,694 381	21,348 058	0,032 010
1600	4,213 367	0,228 514	21,077 187	21,577 757	−0,008 900
2000	4,307 791	0,232 625	20,994 213	21,378 015	0,056 500
2400	3,587 707	0,247 200	21,290 952	21,546 141	0,067 110
2800	3,502 607	0,252 068	21,458 360	21,606 878	0,073 000
3200	3,919 613	0,248 148	21,585 266	21,638 068	0,029 710
3600	3,507 953	0,258 782	21,711 954	21,661 649	0,074 800
4000	3,708 701	0,257 666	21,838 135	21,703 721	0,173 990
4400	3,052 138	0,275 765	21,918 805	21,703 383	−0,075 220
4800	3,068 782	0,278 276	22,041 954	21,744 979	−0,045 900
5200	2,730 443	0,290 849	22,169 418	21,800 423	−0,046 880
5600	2,574 442	0,298 960	22,249 656	21,795 237	0,045 610
6000	2,998 295	0,288 955	22,353 088	21,840 156	0,172 010
6400	2,542 537	0,304 972	22,428 354	21,847 927	0,078 400
6800	2,458 772	0,312 368	22,498 419	21,848 969	0,153 000
7200	2,655 387	0,307 864	22,648 724	21,931 719	0,168 500
7600	2,589 057	0,311 986	22,673 486	21,910 015	0,095 980
8000	2,059 932	0,339 439	22,665 215	21,817 707	0,082 800

Tabelle A.9.: Anpassungsparameter für die Funktion $h_{\text{fit}}(r)$ für das System Methan in Wasser mit dem TIP4P/2005-Wassermodell.

T/K	A	ξ	a	θ	c
−1200	6,268 980	0,219 505	16,112 577	17,488 983	0,020 862
−800	7,715 305	0,213 069	16,728 153	17,973 750	0,025 894
−400	5,439 418	0,234 231	17,585 690	18,663 045	0,018 016
0	5,936 219	0,230 901	18,096 102	19,059 601	0,019 921
400	5,540 573	0,238 434	18,612 098	19,424 838	0,020 555
800	4,669 038	0,249 928	19,175 255	19,857 523	0,020 214
1200	4,610 445	0,252 829	19,591 608	20,146 166	0,018 276
1600	4,458 525	0,258 343	19,905 607	20,354 595	0,025 322
2000	3,983 182	0,267 740	20,218 199	20,563 570	0,031 086
2400	3,721 240	0,275 831	20,445 419	20,683 292	0,033 618
2800	3,462 936	0,283 107	20,784 689	20,919 539	0,032 521
3200	4,532 532	0,266 574	20,813 206	20,873 140	0,029 603
3600	3,458 920	0,290 412	21,033 999	20,984 247	0,050 675
4000	3,622 722	0,288 315	21,256 369	21,114 692	0,026 606
4500	4,192 448	0,279 179	21,480 464	21,248 867	0,034 861
5000	3,682 094	0,293 316	21,623 589	21,299 160	0,031 991
5500	2,980 103	0,314 528	21,722 789	21,300 877	0,057 013
6000	2,746 791	0,325 496	21,923 838	21,408 192	0,066 731
6500	3,213 630	0,313 440	22,104 642	21,508 214	0,059 640
7000	3,271 350	0,313 938	22,190 696	21,531 657	0,067 881
7500	3,213 083	0,318 503	22,298 541	21,563 970	0,083 836
8000	2,656 579	0,342 976	22,318 278	21,491 795	0,132 046
8500	2,685 092	0,342 862	22,506 488	21,616 780	0,132 407
9000	2,628 258	0,347 888	22,617 874	21,656 714	0,167 253
9500	2,224 376	0,372 616	22,653 193	21,608 622	0,213 937
10 000	2,246 487	0,375 033	22,709 243	21,605 805	0,290 759

Tabelle A.10.: Anpassungsparameter für die Funktion $h_{\text{fit}}(r)$ für das System Methan in Wasser mit dem TIP4P/Ice-Wassermmodell.

T/K	A	ξ	a	θ	c
−1200	4,304 518	0,262 544	16,362 161	17,598 147	0,003 100
−800	3,592 030	0,275 354	17,274 954	18,387 874	−0,045 200
−400	5,271 994	0,250 684	17,506 312	18,530 850	−0,075 300
0	5,307 180	0,250 819	18,102 474	19,000 107	−0,086 100
400	4,488 958	0,265 483	18,478 710	19,262 382	−0,042 000
800	3,125 501	0,291 029	19,395 707	20,029 921	−0,088 900
1200	3,970 305	0,276 383	19,542 855	20,091 436	0,023 100
1600	3,347 035	0,292 891	19,881 458	20,309 966	−0,131 210
2000	4,167 674	0,276 780	20,021 687	20,361 368	−0,065 010
2400	3,823 580	0,285 848	20,376 428	20,603 110	−0,047 100
2800	4,139 911	0,280 388	20,576 476	20,705 931	0,160 700
3200	2,901 461	0,313 307	20,841 658	20,861 449	0,231 910
3600	4,420 065	0,279 348	20,981 747	20,941 105	0,261 110
4000	2,867 998	0,323 351	21,113 618	20,964 131	−0,054 000
4800	2,326 414	0,350 619	21,334 796	21,023 806	0,214 020
5600	3,185 317	0,319 430	21,721 711	21,276 400	0,033 200
6400	2,574 876	0,349 587	21,823 823	21,236 370	0,137 110
7200	2,709 894	0,347 187	22,068 726	21,351 987	−0,045 200
8000	2,270 729	0,374 142	22,146 364	21,311 479	0,373 100

Tabelle A.11.: Anpassungsparameter für die Funktion $h_{\text{fit}}(r)$ für das System Methan in Wasser mit dem TIP5P-Wassermmodell.

T/K	A	ξ	a	θ	c
−1200	−21,692 318	0,141 486	25,261 906	23,125 096	0,100 000
−800	5,740 591	0,215 204	16,553 256	17,973 887	−0,030 500
−400	5,540 775	0,222 706	17,289 046	18,511 452	−0,053 400
0	4,504 037	0,239 421	17,959 267	19,014 599	−0,127 580
400	5,943 359	0,227 519	18,345 641	19,280 746	0,039 380
800	6,625 297	0,224 923	18,660 856	19,490 025	−0,058 400
1200	5,501 512	0,238 046	19,216 068	19,883 224	0,029 290
1600	5,742 963	0,238 853	19,469 270	20,028 748	0,013 100
2000	5,520 842	0,243 191	19,874 297	20,306 797	0,065 100
2400	5,104 389	0,251 162	20,100 582	20,423 288	0,019 190
2800	4,481 710	0,262 275	20,439 056	20,652 066	−0,158 220
3200	4,822 797	0,258 289	20,744 177	20,863 159	0,013 890
3600	5,044 941	0,257 934	20,881 283	20,913 547	0,113 000
4000	4,394 243	0,269 166	21,077 950	21,008 771	0,026 000
4800	5,664 677	0,255 745	21,486 539	21,258 960	0,189 900
5600	3,707 404	0,292 294	21,672 399	21,286 536	−0,039 900
6400	3,398 188	0,304 958	21,950 790	21,416 386	0,018 100
7200	3,374 153	0,309 097	22,211 125	21,538 741	0,085 000
8000	3,265 293	0,315 871	22,443 474	21,643 285	0,178 210

Tabelle A.12.: Anpassungsparameter für die Funktion $h_{\text{fit}}(r)$ für das System Argon in Wasser mit dem TIP4P/2005-Wassermmodell.

T/K	A	ξ	a	θ	c
238	2,295 584	0,341 283	17,635 286	17,957 986	−0,684 100
258	3,397 758	0,276 494	18,271 878	18,572 781	−0,288 110
278	3,907 754	0,248 301	18,778 936	19,012 248	−0,154 000
298	6,516 193	0,207 337	19,098 345	19,330 938	0,032 000
318	4,401 444	0,215 076	19,242 720	19,472 680	0,044 700
338	7,765 331	0,181 437	19,472 812	19,724 175	0,057 100
358	4,817 821	0,189 667	19,722 594	19,979 785	0,110 100
373	6,541 571	0,172 306	19,805 841	20,117 448	0,067 900

Tabelle A.13.: Anpassungsparameter für die Funktion $h_{\text{fit}}(r)$ für das System Xenon in Wasser mit dem TIP4P/2005-Wassermodell.

T/K	A	ξ	a	θ	c
238	3,316 657	0,362 546	16,691 800	17,949 982	−0,637 800
258	3,011 635	0,336 591	17,429 452	18,690 718	−0,286 990
278	4,266 100	0,282 286	17,389 148	18,708 389	0,073 010
298	3,741 116	0,271 874	17,730 049	19,076 774	0,041 600
318	3,927 316	0,251 684	17,787 325	19,218 624	0,036 120
338	3,460 664	0,242 602	18,195 128	19,701 568	0,051 100
358	3,483 026	0,226 394	18,689 173	20,318 224	0,122 100
373	−7,357 507	0,180 283	21,143 428	19,670 847	0,145 280

Tabelle A.14.: Anpassungsparameter für die Funktion $h_{\text{fit}}(r)$ für das System Quecksilber in Wasser mit dem TIP4P/2005-Wassermodell.

T/K	A	ξ	a	θ	c
238	0,980 018	0,419 455	17,772 986	16,983 544	0,217 490
258	2,548 884	0,265 719	18,592 483	17,682 888	0,091 063
278	3,985 341	0,218 827	19,268 283	18,196 578	0,126 285
298	3,136 369	0,223 537	19,539 315	18,381 255	0,066 018
318	2,805 023	0,220 308	19,895 433	18,686 974	0,045 177
338	3,152 364	0,202 730	19,942 324	18,746 554	0,033 120
358	1,720 386	0,228 899	20,278 431	18,990 573	0,056 133
373	2,854 003	0,194 848	20,119 416	18,954 223	0,023 509

Tabelle A.15.: Anpassungsparameter für die Funktion $h_{\text{fit}}(r)$ für das System Methanol in Wasser mit dem TIP4P/2005-Wassermodell.

T/K	A	ξ	a	θ	c
238	0,849 077	0,378 121	15,642 578	17,786 018	0,109 700
258	−0,682 713	0,382 563	17,291 392	16,193 160	−0,275 560
278	−0,799 195	0,337 217	17,362 101	16,229 429	0,248 200
298	−0,753 541	0,318 685	18,513 991	17,399 455	−0,121 970
318	−1,180 696	0,268 117	17,641 895	16,501 374	0,090 200
338	−0,940 668	0,268 124	18,563 694	17,489 215	0,052 610
358	−1,110 891	0,244 717	18,435 940	17,320 122	−0,017 500
373	−2,006 672	0,206 265	17,576 894	16,625 420	0,043 500

Tabelle A.16.: Anpassungsparameter für die Funktion $h_{\text{fit}}(r)$ für das System Harnstoff in Wasser mit dem TIP4P/2005-Wassermodell.

T/K	A	ξ	a	θ	c
238	−2,396 027	0,304 007	17,692 488	16,720 579	0,145 600
258	−2,753 723	0,279 093	17,834 815	16,913 372	0,085 700
278	−3,622 106	0,246 907	18,139 902	17,232 615	−0,078 700
298	−4,831 856	0,221 184	18,540 815	17,690 464	0,050 900
318	−5,217 392	0,209 579	18,325 207	17,515 370	−0,033 100
338	−7,842 938	0,185 222	18,771 958	18,002 506	−0,027 900
358	−10,248 501	0,170 569	19,050 162	18,323 887	−0,036 990
373	−10,917 003	0,164 923	18,802 667	18,134 475	−0,012 320

Tabelle A.17.: Anpassungsparameter für die Funktion $h_{\text{fit}}(r)$ für das System TMAO in Wasser mit dem TIP4P/2005-Wassermodell.

T/K	A	ξ	a	θ	c
238	9646,260 606	0,104 343	2,650 138	−0,969 862	−0,450 000
258	7350,067 861	0,104 566	2,107 793	−1,722 577	−0,420 000
278	20 445,782 490	0,099 034	1,866 807	−2,217 808	−0,433 000
298	807 666,234 022	0,068 948	26,128 831	28,620 629	−0,418 490
318	4 617 482,031 660	0,061 959	30,771 050	34,562 685	−0,438 100
338	124,740 394	0,129 057	30,110 159	33,719 203	−0,460 700
358	822,958 315	0,111 316	16,028 231	15,463 169	−0,457 810
373	6096,205 954	0,095 075	10,932 351	8,932 782	−0,442 590

Anteile von Kugelschalen am Virialkoeffizienten

Tabelle A.18.: Anteile verschiedener Kugelschalen B_i aus denen der Virialkoeffizienten $B = \sum_{i=1}^5 B_i$ gebildet ist für Simulationen mit dem TIP4P/2005-Wassermodell. Als Trennwerte wurden die Abstände der ersten vier Minima der Paarverteilungsfunktion verwendet.

p/kbar	B_1 $/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	B_2 $/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	B_3 $/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	B_4 $/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	B_5 $/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
-1,2	-15,6	30,7	9,38	2,43	-0,983
-0,8	-7,55	28,6	4,34	3,98	-12,2
-0,4	-4,54	18,2	-0,584	2,98	23,5
0,0	-3,09	11,2	8,03	6,83	-26,3
0,4	-1,63	9,72	-0,649	0,38	16,5
0,8	-3,80	-5,21	-0,202	2,69	16,8
1,2	-11,6	-6,73	-0,153	-1,32	21,9
1,6	-11,4	-19,4	0,564	-1,31	34,8
2,0	-15,2	-25,1	-7,32	7,03	33,1
2,4	-17,2	-26,8	-8,49	1,90	46,0
2,8	-22,9	-40,1	-1,12	-1,02	47,4
3,2	-21,2	-31,8	6,89	14,30	-34,9
3,6	-21,6	-37,8	-8,12	-4,98	76,6
4,0	-23,8	-41,0	2,07	1,63	25,4
4,5	-25,4	-38,7	3,98	13,01	-28,7
5,0	-31,5	-44,0	7,47	10,93	-19,9
5,5	-31,6	-54,9	-5,09	1,73	59,7
6,0	-39,7	-53,8	-6,00	-2,44	65,4
6,5	-36,1	-43,9	-0,477	-4,96	43,1
7,0	-32,9	-48,5	4,11	-0,73	25,3
7,5	-35,1	-44,0	-5,00	3,90	30,6
8,0	-34,5	-46,7	-12,3	0,35	85,3
8,5	-48,2	-56,5	-2,00	9,99	20,7
9,0	-34,7	-53,3	-6,73	5,36	66,1
9,5	-44,8	-69,2	-8,03	-3,74	107
10,0	-46,3	-59,4	-14,9	-15,4	157

Tabelle A.19.: Anteile verschiedener Kugelschalen B_i aus denen der Virialkoeffizienten $B = \sum_{i=1}^5 B_i$ gebildet ist für Simulationen mit dem TIP3P-Wassermmodell. Als Trennwerte wurden die Abstände der ersten vier Minima der Paarverteilungsfunktion verwendet.

p/kbar	B_1 / $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	B_2 / $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	B_3 / $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	B_4 / $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	B_5 / $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
-0,8	16,125	-114,21	7,518	5,195	-14,269
-0,4	14,819	-73,646	-4,661	1,616	3,062
0,0	17,052	-55,038	0,099	1,896	-19,818
0,4	17,913	-57,393	-6,695	-1,627	14,290
0,8	19,885	-51,452	-1,404	4,663	-16,83
1,2	18,564	-48,809	0,264	-3,280	-6,934
1,6	19,364	-52,224	-7,544	-0,021	7,850
2,0	18,296	-47,232	0,591	0,749	-15,790
2,4	17,041	-46,396	-2,635	-3,230	6,435
2,8	18,643	-51,229	-4,100	3,543	-6,797
3,2	17,250	-48,942	-2,905	-0,679	-2,085
3,6	19,746	-49,369	-5,816	0,013	7,137
4,0	15,315	-41,417	0,694	-1,918	-18,107
4,4	16,528	-51,943	-8,210	-1,936	32,370
4,8	15,678	-43,959	-7,654	-0,166	3,103
5,2	14,258	-49,855	-7,911	-4,574	35,368
5,6	16,802	-54,738	-3,805	-3,421	21,022
6,0	20,246	-41,141	-4,651	5,318	-26,638
6,4	18,505	-55,584	1,506	-2,717	-5,542
6,8	17,407	-57,133	0,124	2,707	0,604
7,2	20,970	-51,762	-1,474	2,264	-9,325
7,6	15,598	-49,495	-3,988	-2,846	21,995
8,0	13,804	-61,228	-7,789	2,181	48,621

B. Programm zur Berechnung

```
1 #####
2 ### bintegrate.py version 2.1.5 ###
3 #####
4
5 import sys
6 import numpy as np
7 from pylab import *
8 import time
9 import math
10 import argparse as ap
11 from argparse import RawTextHelpFormatter
12 import matplotlib.pyplot as plt
13 from scipy.integrate import simpson
14 from scipy.optimize import curve_fit
15
16 ### Beginn der Zeitmessung
17 start_time = time.time()
18
19 ### Argument Parser und Hilfetext
20 p = ap.ArgumentParser(description='calculates the
    osmotic second virial coefficient for a given radial
    distribution function g(r)',
    formatter_class=RawTextHelpFormatter)
21 p.add_argument('-i', help='g(r) file',
    type=str)
22 p.add_argument('-o', help='Output file',
    type=str)
23 p.add_argument('-r', help='h(r) file',
    type=str, default="")
```

```
24 p.add_argument('-f', help='h-fit(r) file',
    type=str,      default="")
25 p.add_argument('-d', help='fit data file',
    type=str,      default="")
26 p.add_argument('-t', help='temperature for output [K]',
    type=str,      default="NONE")
27 p.add_argument('-n', help='number of particles',
    type=int,      default=48)
28 p.add_argument('-b', help='begin of fit [nm]',
    type=float32,  default=0.94)
29 p.add_argument('-e', help='lower error cutoff [nm]',
    type=float32,  default=1.20)
30 p.add_argument('-s', help='show plot',
    action='store_true')
31 p.add_argument('-v', help='be loud and noisy',
    action='store_true')
32 args = p.parse_args()
33
34 verbosity = args.v
35
36 if verbosity:
37     if args.i:
38         print 'input:      ', args.i
39     else:
40         p.print_help()
41         exit()
42
43     if args.o:
44         print 'output:      ', args.o
45
46     if args.r != 'NONE':
47         print 'h(r):        ', args.r
48
49     if args.f != 'NONE':
50         print 'h fit:        ', args.f
51
```

```

52     if args.d != 'NONE':
53         print 'fit data: ', args.d
54
55     if args.t != 'NONE':
56         print 'Temp.:      ', args.t, "K"
57
58     inFile = args.i                                #Input
59     a, b = np.loadtxt(inFile, dtype=float32, unpack=True)
60
61     ### Variablendeklaration
62     w = 1
63     c = 0.1
64     dc = c
65     crit = 0.00001
66
67     ### Festsetzen der Array Laenge
68     aLast, = np.where(a >= args.b)
69     if len(aLast) == 0:
70         print "no value for r =", args.b, "nm found! Check",
71             args.i, "for proper range to fit"
72         exit(-1)
73     else:
74         Nfit = aLast[0]
75
76     ### falls rc fuer Fehlerberechnung anders als rc fuer Fit
77     aLast, = np.where(a >= args.e)
78     if len(aLast) == 0:
79         print "no value for r =", args.b, "nm found! Check",
80             args.i, "for proper range to fit"
81         exit(-1)
82     else:
83         N = aLast[0]
84
85     ### kuerzen der Ausgangsdaten auf Laenge N
86     r = a[Nfit:len(a)]
87     g = b[Nfit:len(a)]

```

```

86
87 ### Fit der Daten
88 while dc >= crit:
89     cr = c + dc
90     cl = c - dc
91     pr = 1 - ( cr / num )
92     pl = 1 - ( cl / num )
93     hr = g / pr - 1
94     hl = g / pl - 1
95
96     def fitFunc(x, A, xi, a0, th):
97         return A / x * np.exp( -x / xi) * np.cos(a0 * x
98             - th)
99
100     fitParamsR, fitCovariancesR = curve_fit(fitFunc, r,
101         hr, p0=[10.0,0.18,15.0,15.0], method='lm',
102         maxfev=100000)
103     fitParamsL, fitCovariancesL = curve_fit(fitFunc, r,
104         hl, p0=[10.0,0.18,15.0,15.0], method='lm',
105         maxfev=100000)
106
107     ## gdeaendert da die Methode nicht gut funktioniert
108     dafuer laesst sie aber bedingungen zu
109     #fitParamsR, fitCovariancesR = curve_fit(fitFunc, r,
110         hr,
111         bounds=([0.001,0.08,1.0,0.0],[np.inf,np.inf,50,np.inf]),
112         p0=[2.0,0.08,10.0,10.0], method='trf')
113     #fitParamsL, fitCovariancesL = curve_fit(fitFunc, r,
114         hl,
115         bounds=([0.001,0.08,1.0,0.0],[np.inf,np.inf,50,np.inf]),
116         p0=[2.0,0.08,10.0,10.0], method='trf')
117
118     wr = 0
119     wl = 0
120     for i in range(0,len(r)):
121         wr += (fitParamsR[0] / r[i] * np.exp( - r[i] /
122             fitParamsR[1]) * np.cos(fitParamsR[2] * r[i]

```

```

        - fitParamsR[3]) - hr[i])**2
109     wl += (fitParamsL[0] / r[i] * np.exp( - r[i] /
        fitParamsL[1])) * np.cos(fitParamsL[2] * r[i]
        - fitParamsL[3]) - hl[i])**2

110
111     if wr <= wl and wr <= w:
112         w = wr
113         c = cr
114     elif wl < w and wl < wr:
115         w = wl
116         c = cl
117     else:
118         dc *= 0.1
119
120     if verbosity:
121         progress = (math.log(dc,10) + 1) /
122             math.log(crit,10) * 100
123         progMess = "\b\b\b\b\b\b\b\b\b\b\b" +
124             str(progress) + "% "
125         sys.stdout.write(progMess)
126         sys.stdout.flush()
127
128
129     ### Fit an optimierte h(r)
130     def fitFunc(x, A, xi, a0, th):
131         return A / x * np.exp( -x / xi) * np.cos(a0 * x - th)
132
133     r = a[Nfit:len(a)]
134     g = b[Nfit:len(a)]
135     h = g / (1 - (c / 48)) - 1
136
137     fitParams, fitCovariances = curve_fit(fitFunc, r, h,
        p0=[10.0,0.18,15.0,15.0], method='lm', maxfev=100000)
138

```

```
139 w = 0
140 for i in range(0,len(r)):
141     w += (fitParams[0] / r[i] * np.exp( - r[i] /
        fitParams[1]) * np.cos(fitParams[2] * r[i] -
        fitParams[3]) - h[i])**2
142
143 ### Anzeige und Ausschreiben der Fitparameter
144 if verbosity:
145     print
146     print 'c      = ', c
147     print 'w      = ', w
148     print 'A      = ', fitParams[0]
149     print 'xi     = ', fitParams[1]
150     print 'a      = ', fitParams[2]
151     print 'theta = ', fitParams[3]
152     print
153
154 if args.d:
155     with open(args.d , "w") as fitdataFile:
156         output = str(fitParams[0]) + " " +
            str(fitParams[1]) + " " + str(fitParams[2]) +
            " " + str(fitParams[3]) + " " + str(c)
157         fitdataFile.writelines(output)
158
159 ### neue Definition von r und g und Berechnung der
endgueltigen Fitfunktion und ggf. ausschreiben von
h(r) und h-Fit(r)
160 r = a
161 g = b
162 h = g / (1 - (c / num)) - 1
163 rFit = []
164 rDiff = r[1] - r[0]
165
166 for i in range(1,16001):
167     rFit = np.append(rFit, (i*rDiff))
168
```

```

169 hFit = fitParams[0] / rFit * np.exp( - rFit /
      fitParams[1]) * np.cos(fitParams[2] * rFit -
      fitParams[3])
170
171
172 if args.f:
173     dr = r[1] - r[0]
174     with open(args.f, "w") as hfitFile:
175         for i in range(1,16007):
176             rx = i * dr
177             output = str(rx) + "    " + str(fitParams[0]
              / rx * np.exp( - rx / fitParams[1]) *
              np.cos(fitParams[2] * rx - fitParams[3]))
              + "\n"
178             hfitFile.writelines(output)
179
180 if args.r:
181     i = 0
182     with open(args.r, "w") as hFile:
183         for rx in r:
184             output = str(rx) + "    " + str(h[i]) + "\n"
185             hFile.writelines(output)
186             i += 1
187
188 ### Erstellen von B(r) durch Integration von h(r) und
h-Fit(r) mit
189 ###  $y = -2 \pi * \int (h(r) * r^2) * NA$ 
190 bSum = np.array([])
191 rLen = len(r)
192 if verbosity:
193     print "calculating B:"
194
195 if args.o:
196     oFile = open(args.o, "w")
197
198 for i in range(0,rLen):

```

```
199     j = 2
200     x = np.array([0, r[0]])
201     y = np.array([0, h[0]*r[0]**2])
202     while j < i:
203         x = np.append(x, r[j])
204         y = np.append(y, (h[j] * r[j]**2))
205         j += 1
206
207     bShort = -2 * np.pi *.simps(y, x) * 6.02214129 *
        1E+2      # integrieren via simpson Regel
208
209     if args.o:
210         output = str(r[j]) + "    " + str(bShort) + "\n"
211         oFile.writelines(output)
212
213     x = np.array([])
214     y = np.array([])
215     k = 0
216     j -= 1
217
218     while j < 16000:
219         x = np.append(x, (j*rDiff))
220         y = np.append(y, (hFit[j] * x[k]**2))
221         j += 1
222         k += 1
223
224     bLong = -2 * np.pi *.simps(y, x) * 6.02214129 *1E+2
        # integrieren via simpson Regel
225     bSum = np.append(bSum, (bShort + bLong))
226     if verbosity:
227         progress = (i + 1) * 100 / rLen
228         progMess = "\b\b\b\b\b\b\b\b\b\b\b\b" +
            str(progress) + "%  "
229         sys.stdout.write(progMess)
230         sys.stdout.flush()
231
```

```

232 if verbosity:
233     print "\n"
234
235 if args.o:
236     oFile.close()
237
238 summe = 0
239 sumsq = 0
240 number = 0
241 for i in range(N,rLen):
242     summe += bSum[i]
243     sumsq += bSum[i] ** 2
244     number += 1
245
246 v = ( sumsq - ( summe**2 / number )) / number
247 if v > 0:
248     sigma = 2 * math.sqrt(v)
249 B = summe / number
250
251 if verbosity:
252     bOut = "B = " + str(B) + " +- " + str(sigma) + "\n\n"
253 else:
254     bOut = str(B) + " " + str(sigma) + "\n"
255
256 if args.t != 'NONE':
257     bOut = args.t + " " + bOut
258
259 sys.stdout.write(bOut)
260 sys.stdout.flush()
261
262 plt.axis([0.0, 2.4, -1, 2])
263 plt.plot(r, fitFunc(r, *fitParams))
264 plt.plot(r, bSum)
265 plt.plot(r, h)
266
267 if verbosity:

```

```
268     print 'Execution time: ', (time.time() -  
        start_time), "\n"  
269  
270 if args.s:  
271     show()
```


Abbildungsverzeichnis

2.1. Wasser, bestehend aus einem Sauerstoffatom (rot) und zwei Wasserstoffatomen (weiß).	3
2.2. Harnstoff (a) und Trimethylaminoxid (b), bestehend aus Sauerstoffatom (rot), Kohlenstoffatom (grau), Stickstoffatomen (blau) und Wasserstoffatomen (weiß).	6
3.1. Rechengeschwindigkeit R_{\max} in $\text{Tflop} \cdot \text{s}^{-1}$ (10^{12} Fließkommaoperationen pro Sekunde) der ersten Plätze der <i>TOP500</i> -Liste, welche seit 1994 zweimal jährlich die 500 schnellsten Supercomputer vorstellt. ^[61]	8
3.2. Darstellung eines LENNARD-JONES-Potenzials	11
3.3. Darstellung eines COULOMB-Potenzials	12
3.4. Darstellung einer Simulationsbox in zwei Raumdimensionen. Die zentrale Box ist umgeben von ihren virtuellen Abbildern. Ein Teilchen (rot) tritt aus der Box aus und sein Abbild tritt an der gegenüberliegenden Seite ein.	15
3.5. Anordnung der Teilchen in den verwendeten Wassermodellen mit drei (a), vier (b) und fünf Wechselwirkungszentren (c).	17
3.6. Schematische Darstellung der lokalen Teilchenzahldichte um ein Wechselwirkungszentrum im Abstandsbereich r bis $r + \delta r$	22
5.1. Berechnete Methan-Methan-Paarverteilungsfunktionen für Methan in TIP4P/2005-Wasser mit dem <i>United Atom Modell</i> ($g(r)_{\text{UA}}$) und dem <i>All Atom Modell</i> ($g(r)_{\text{AA}}$) und deren Differenz.	35
5.2. Paarverteilungsfunktionen $g(r)$ für Methan, gelöst in 4000 Wassermolekülen als Funktion der Anzahl der Methanteilchen (a) und für 128 Methanteilchen als Funktion der Zeit (b).	37

5.3. Ausschnitt (relativer Boxvektor $ \vec{z}_{\text{rel}} > 0,26$) einer Simulationsbox von 108 Methanteilchen in TIP4P Wasser. Sauerstoffatome sind in rot, Wasserstoff weiß und Methan in grau dargestellt. Eine Phasentrennung ist erkennbar durch eine Agglomeration von Methan in der Mitte der Abbildung.	38
6.1. Zu integrierende Paarverteilungsfunktion $g(r)$	40
6.2. Anpassung $h_{\text{fit}}(r)$ an die Paarverteilungsfunktion $h(r)$	41
6.3. Angepasste Paarverteilungsfunktion nach der Gleichung $\frac{g(r)}{1-\frac{c}{N}} - 1$ mit Korrekturfaktoren von $c = -15$ (blau) bis $c = 15$ (gelb) und einer Anzahl von Methanmolekülen von $N = 48$	42
6.4. Berechnete Werte für den zweiten osmotischen Virialkoeffizienten von Methan, gelöst in Wasser mit dem TIP4P/2005 Wassermmodell.	43
6.5. Diffusionskoeffizienten für Methan, gelöst in Wasser.	44
6.6. Zweiter osmotischer Virialkoeffizient $B(r_c)$ als Funktion des Trennwertes r_c für die Temperaturen 238 K (blau) bis 373 K (gelb).	45
7.1. Methan-Methan-Paarverteilungsfunktionen für Methan in Wasser mit dem TIP4P/2005-Wassermmodell für die Temperaturen 238 K (blau) bis 373 K (gelb).	47
7.2. Berechnete zweite osmotische Virialkoeffizienten B für Methan LJ-Teilchen gelöst in Wasser im Vergleich zu früheren Untersuchungen. ^[26,125–127]	48
7.3. Zwei Zustände von Methan, gelöst in Wasser: Ein Zustand, bei dem die Teilchen getrennt voneinander vorliegen (a) und ein Zustand, bei dem die Teilchen direkt benachbart vorliegen (b).	49
7.4. Vergleich der Paarverteilungsfunktionen $g(r)$ für die Temperaturen 258 K und 358 K und die Differenz dieser Paarverteilungsfunktionen.	50
7.5. Schematische Darstellung der Winkel zwischen Methan und O-H-Bindung α_1 und α_2 und des Abstandes $r_{\text{M-O}}$ zwischen Methan und Sauerstoffatom.	52
7.6. Häufigkeitsverteilung des CH ₄ -O-H-Winkels in Abhängigkeit zum CH ₄ -O-Abstand (a) mit häufig auftretenden Werten in rot, seltenen Werten in blau und durchschnittlich oft auftretenden Werten in grün. Daneben eine schematische Darstellung einer häufigen Anordnung von Wassermolekülen zu einem Methanzentrum (b).	52
7.7. Wasser in einer schematischen Darstellung als Tetraeder.	53

7.8.	Häufigkeitsverteilung des $\text{CH}_4\text{-O-H}$ Winkels in Abhängigkeit zum $\text{CH}_4\text{-O}$ Abstand bei Temperaturen von 238 K bis 373 K im Vergleich.	55
7.9.	Vergleich der logarithmierten Paarverteilungsfunktion aus der Simulation mit der nach Gleichung 7.4 berechneten Funktion $RT \cdot \ln(g^c(r))$ und dem LENNARD-JONES-Potenzial $V^{\text{LJ}}(r)$	57
8.1.	Zweiter osmotischer Virialkoeffizient B für Methan in Wasser mit verschiedenen Wassermodellen im Vergleich. Durchgezogene Linien zeigen eine lineare Regression der jeweiligen Datenreihe.	59
8.2.	Vergleich der Methan-Methan-Paarverteilungsfunktionen der Wassermodelle TIP4P/2005 und TIP3P.	62
8.3.	Häufigkeitsverteilung des $\text{CH}_4\text{-O-H}$ Winkels in Abhängigkeit zum $\text{CH}_4\text{-O}$ Abstand für Methan gelöst in TIP3P-, TIP4P/2005- und TIP5P-Wasser.	64
9.1.	Methan-Methan-Paarverteilungsfunktionen bei 298 K für Simulationen bei 0,5 kbar (blau) bis 10 kbar (gelb).	67
9.2.	Zweiter osmotischer Virialkoeffizient B für Methan in Wasser bei $T = 298$ K und variiertem Druck.	68
9.3.	Zweiter osmotischer Virialkoeffizient B für Methan in Wasser bei 298 K und variiertem Druck für verschiedene Wassermodelle im Vergleich.	70
9.4.	Häufigkeitsverteilung des X-O-H Winkels in Abhängigkeit des X-O Abstand (a) und eine schematische Darstellung einer häufigen Anordnung von Wassermolekülen zu einem Methanteilchen (b).	74
9.5.	Einteilung der Paarverteilungsfunktion in Kugelschalen zur Integration für die Berechnung von B	75
9.6.	Anteile verschiedener Kugelschalen B_i aus denen der Virialkoeffizienten $B = \sum_i B_i$ für Methan im TIP3P- (rot) und TIP4P/2005-Wassermode (blau).	76
9.7.	Vergleich der Paarverteilungsfunktionen $g_{\text{Me-Me}}(r)$ für TIP4P/2005 und TIP3P bei 0,8 bar und 8,0 bar.	78
10.1.	Ar-Ar-Paarverteilungsfunktionen für Argon in Wasser mit dem TIP4P/2005-Wassermode für die Temperaturen 238 K (blau) bis 373 K (gelb). . .	80
10.2.	Xe-Xe-Paarverteilungsfunktionen für Xenon in Wasser mit dem TIP4P/2005-Wassermode für die Temperaturen 238 K (blau) bis 373 K (gelb). . .	80

10.3. Hg-Hg-Paarverteilungsfunktionen für Quecksilber in Wasser mit dem TIP4P/2005-Wassermodell für die Temperaturen 238 K (blau) bis 373 K (gelb).	81
10.4. Berechnete zweite osmotische Virialkoeffizienten B für verschiedene Solute in TIP4P/2005 Wasser.	82
10.5. Häufigkeitsverteilung des X-O-H Winkels in Abhängigkeit des X-O Abstand für $X \in \text{CH}_4, \text{Ar}, \text{Xe}, \text{Hg}$.	84
10.6. Methanol-Methanol-Paarverteilungsfunktionen für Methanol in Wasser mit dem TIP4P/2005-Wassermodell für die Temperaturen 238 K (blau) bis 373 K (gelb).	86
10.7. Harnstoff-Harnstoff-Paarverteilungsfunktionen für Harnstoff in Wasser mit dem TIP4P/2005-Wassermodell für die Temperaturen 238 K (blau) bis 373 K (gelb).	87
10.8. TMAO-TMAO-Paarverteilungsfunktionen für TMAO in Wasser mit dem TIP4P/2005-Wassermodell für die Temperaturen 238 K (blau) bis 373 K (gelb).	88
10.9. Berechnete zweite osmotische Virialkoeffizienten B für Methanol, Harnstoff und TMAO gelöst in TIP4P/2005 Wasser. Zum Vergleich sind Literaturdaten für Methanol von E. Matteoli et al., ^[136] J.J. Kozak et al., ^[137] B.Y. Okamoto et al. ^[138] und M.C.A. Donkersloot, ^[139] für Harnstoff von P. Ganguly et al. ^[140,141] und S. Chiba et al. ^[142] und für TMAO von I. Yu et al. ^[143] und P. Ganguly et al. ^[141] dargestellt.	89
10.10 Mittlerer Wert $\langle \cos(\alpha) \rangle$ des Winkels α zwischen den C-O- bzw. N-O-Bindungen des jeweiligen Kosolvens und Paarverteilungsfunktion $g(r)$ bei 298 K.	91
10.11 Winkelverteilung der Wasser-O-H-Bindung in Bezug zum Schwerpunkt des TMAO-Moleküls. (a) Und schematische Darstellung einer häufigen Anordnung von Wassermolekülen zu einem TMAO-Molekül. (b)	93
10.12 Darstellung der Besetzung der Position zwischen den Methylgruppen des TMAO durch ein Wassermolekül als Snapshot aus einer Simulation bei $T = 298 \text{ K}$	94
10.13 Winkelverteilung der Wasser-O-H-Bindung in Bezug zum Schwerpunkt des betrachteten Soluts bei Temperaturen von 238, 298 und 373 K für die Solute Methanol, Harnstoff und TMAO.	95

10.14. Verteilung der Wassermoleküle um die z -Achse der drei Kosolventen Methanol (C-O-Achse), Harnstoff (C-O-Achse) und TMAO (N-O-Achse).	97
A.1. Berechnete zweite osmotische Virialkoeffizienten B für Methan in Wasser mit dem United Atom Modell (CH_4^{ua}) und dem All Atom Modell (CH_4^{aa}).	I
A.2. Diffusionskoeffizienten für Methan gelöst in Wasser.	II
A.3. Methan-Methan-Paarverteilungsfunktionen für Methan in Wasser mit dem SPC-Wassermodell für die Temperaturen 238 K (blau) bis 373 K (gelb).	III
A.4. Methan-Methan-Paarverteilungsfunktionen für Methan in Wasser mit dem SPC/E-Wassermodell für die Temperaturen 238 K (blau) bis 373 K (gelb).	III
A.5. Methan-Methan-Paarverteilungsfunktionen für Methan in Wasser mit dem TIP3P-Wassermodell für die Temperaturen 238 K (blau) bis 373 K (gelb).	IV
A.6. Methan-Methan-Paarverteilungsfunktionen für Methan in Wasser mit dem TIP4P/ ϵ -Wassermodell für die Temperaturen 238 K (blau) bis 373 K (gelb).	IV
A.7. Methan-Methan-Paarverteilungsfunktionen für Methan in Wasser mit dem TIP4P/Ew-Wassermodell für die Temperaturen 238 K (blau) bis 373 K (gelb).	V
A.8. Methan-Methan-Paarverteilungsfunktionen für Methan in Wasser mit dem TIP4P/Ice-Wassermodell für die Temperaturen 238 K (blau) bis 373 K (gelb).	V
A.9. Methan-Methan-Paarverteilungsfunktionen für Methan in Wasser mit dem TIP5P-Wassermodell für die Temperaturen 238 K (blau) bis 373 K (gelb).	VI
A.10. Methan-Methan-Paarverteilungsfunktionen für Methan in Wasser mit dem TIP4P/Ice-Wassermodell für die Drücke $-1,2$ kbar (blau) bis 8 kbar (gelb).	VI
A.11. Methan-Methan-Paarverteilungsfunktionen für Methan in Wasser mit dem TIP3P-Wassermodell für die Drücke $-0,8$ kbar (blau) bis 8 kbar (gelb).	VII

A.12.Methan-Methan-Paarverteilungsfunktionen für Methan in Wasser mit dem TIP5P-Wassermodell für die Drücke $-0,8$ kbar (blau) bis 8 kbar (gelb).	VII
A.13.Summierte Werte der ersten Solvationsschale mit den Abständen von 0,2 nm bis 0,5 nm für das System Methan in TIP4P/2005-Wasser bei 298 K.	VIII
A.14.Summierte Werte der zweiten Solvationsschale mit den Abständen von 0,5 nm bis 0,74 nm für das System Methan in TIP4P/2005-Wasser bei 298 K.	VIII
A.15.Summierte Werte der zweiten Solvationsschale mit den Abständen von 0,74 nm bis 1,0 nm für das System Methan in TIP4P/2005-Wasser bei 298 K.	IX

Tabellenverzeichnis

3.1. Wassermodelle im Überblick	17
3.2. Wassermodelle im Überblick	18
5.1. LENNARD-JONES-Parameter der Solventien, die aus einem Teilchen bestehen.	34
5.2. Verwendete LENNARD-JONES-Parameter der Cosolvenzien Harnstoff und TMAO nach dem Modell von Garcia et al. ^[119]	36
5.3. Anzahl gelöster Moleküle in Simulationen mit je 4000 Wasser Molekülen	37
6.1. Anpassungsparameter für die Funktion $h_{\text{fit}}(r)$ für das System Methan in Wasser mit dem TIP4P/2005-Wassermmodell.	43
7.1. Berechnete zweite osmotische Virialkoeffizienten B für Methan gelöst in Wasser mit Verwendung des TIP4P/2005-Wassermodells.	46
7.2. Häufigkeit des Auftretens der Me-O-H-Winkel und Me-O-Abstände, bezogen auf ihre Gesamtzahl in der jeweiligen Solvationsschale. . .	53
8.1. Berechnete zweite osmotische Virialkoeffizienten B für verschiedene Vierzentren-Wassermodelle.	60
8.2. Berechnete zweite osmotische Virialkoeffizienten B für verschiedene Drei- und Fünfzentren-Wassermodelle.	60
9.1. Berechnete zweite osmotische Virialkoeffizienten B bei 298 K für Me- than in Wasser unter Verwendung des TIP4P/2005-Wassermodells. .	67
9.2. Berechnete zweite osmotische Virialkoeffizienten B für je ein Drei-, Vier- und Fünfzentren Wassermodelle bei $T = 238$ K.	71
10.1. Berechnete zweite osmotische Virialkoeffizienten B für verschiedene hydrophobe Solute gelöst in Wasser.	83
10.2. Berechnete zweite osmotische Virialkoeffizienten B für verschiedene Kosolventien gelöst in Wasser.	90

A.1. Anpassungsparameter für die Funktion $h_{\text{fit}}(r)$ für das System Methan in Wasser mit dem TIP3P-Wassermodell.	IX
A.2. Anpassungsparameter für die Funktion $h_{\text{fit}}(r)$ für das System Methan in Wasser mit dem SPC-Wassermodell.	X
A.3. Anpassungsparameter für die Funktion $h_{\text{fit}}(r)$ für das System Methan in Wasser mit dem SPC/E-Wassermodell.	X
A.4. Anpassungsparameter für die Funktion $h_{\text{fit}}(r)$ für das System Methan in Wasser mit dem TIP4P/Ew-Wassermodell.	X
A.5. Anpassungsparameter für die Funktion $h_{\text{fit}}(r)$ für das System Methan in Wasser mit dem TIP4P/Ice-Wassermodell.	XI
A.6. Anpassungsparameter für die Funktion $h_{\text{fit}}(r)$ für das System Methan in Wasser mit dem TIP4P/ ϵ -Wassermodell.	XI
A.7. Anpassungsparameter für die Funktion $h_{\text{fit}}(r)$ für das System Methan in Wasser mit dem TIP5P-Wassermodell.	XI
A.8. Anpassungsparameter für die Funktion $h_{\text{fit}}(r)$ für das System Methan in Wasser mit dem TIP3P-Wassermodell.	XII
A.9. Anpassungsparameter für die Funktion $h_{\text{fit}}(r)$ für das System Methan in Wasser mit dem TIP4P/2005-Wassermodell.	XIII
A.10. Anpassungsparameter für die Funktion $h_{\text{fit}}(r)$ für das System Methan in Wasser mit dem TIP4P/Ice-Wassermodell.	XIV
A.11. Anpassungsparameter für die Funktion $h_{\text{fit}}(r)$ für das System Methan in Wasser mit dem TIP5P-Wassermodell.	XV
A.12. Anpassungsparameter für die Funktion $h_{\text{fit}}(r)$ für das System Argon in Wasser mit dem TIP4P/2005-Wassermodell.	XV
A.13. Anpassungsparameter für die Funktion $h_{\text{fit}}(r)$ für das System Xenon in Wasser mit dem TIP4P/2005-Wassermodell.	XVI
A.14. Anpassungsparameter für die Funktion $h_{\text{fit}}(r)$ für das System Queck- silber in Wasser mit dem TIP4P/2005-Wassermodell.	XVI
A.15. Anpassungsparameter für die Funktion $h_{\text{fit}}(r)$ für das System Metha- nol in Wasser mit dem TIP4P/2005-Wassermodell.	XVI
A.16. Anpassungsparameter für die Funktion $h_{\text{fit}}(r)$ für das System Harn- stoff in Wasser mit dem TIP4P/2005-Wassermodell.	XVII
A.17. Anpassungsparameter für die Funktion $h_{\text{fit}}(r)$ für das System TMAO in Wasser mit dem TIP4P/2005-Wassermodell.	XVII

A.18. Anteile verschiedener Kugelschalen B_i aus denen der Virialkoeffizienten $B = \sum_{i=1}^5 B_i$ gebildet ist für Simulationen mit dem TIP4P/2005-Wassermodell. Als Trennwerte wurden die Abstände der ersten vier Minima der Paarverteilungsfunktion verwendet.	XIX
A.19. Anteile verschiedener Kugelschalen B_i aus denen der Virialkoeffizienten $B = \sum_{i=1}^5 B_i$ gebildet ist für Simulationen mit dem TIP3P-Wassermodell. Als Trennwerte wurden die Abstände der ersten vier Minima der Paarverteilungsfunktion verwendet.	XX

Literaturverzeichnis

- [1] Frank Schätzing. *Nachrichten aus einem unbekannten Universum: Eine Zeitreise durch die Meere*. Ill. Ausg., 1. Aufl. Köln: Kiepenheuer & Witsch, 2010.
- [2] Felix Franks. *Water: A Matrix of Life*. 2nd. RSC paperbacks. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2000.
- [3] Felix Franks. *Water: A comprehensive treatise*. 1972.
- [4] Philip Ball. *H₂O: A biography of water*. 5th impr. Phoenix paperback. London: Phoenix, 2004.
- [5] J. D. Bernal und R. H. Fowler. „A Theory of Water and Ionic Solution, with Particular Reference to Hydrogen and Hydroxyl Ions“. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 1.8 (1933), S. 515–548.
- [6] Ralf Ludwig. „Wasser: von Clustern in die Flüssigkeit“. In: *Angewandte Chemie* 113.10 (2001), S. 1856–1876.
- [7] Martin Chaplin. „Do we underestimate the importance of water in cell biology?“ In: *Nature reviews. Molecular cell biology* 7.11 (2006), S. 861–866.
- [8] Ralf Ludwig und Dietmar Paschek. „Wasser: Anomalien und Rätsel“. In: *Chemie in unserer Zeit* 39.3 (2005), S. 164–175.
- [9] International Association for the Properties of Water and Steam. „Guideline on the Use of Fundamental Physical Constants and Basic Constants of Water“. In: *IAPWS G5-01* (2016).
- [10] Martin Chaplin. *Water structure and science: Anomalous properties of water*. 2018. URL: `\url{www1.lsbu.ac.uk/water/water_anomalies.html}`.
- [11] Wendell M. Latimer und Worth H. Rodebush. „POLARITY AND IONIZATION FROM THE STANDPOINT OF THE LEWIS THEORY OF VALENCE“. In: *Journal of the American Chemical Society* 42.7 (1920), S. 1419–1433.

-
- [12] W. Kauzmann. „Some Factors in the Interpretation of Protein Denaturation“. In: *Advances in Protein Chemistry Volume 14*. Bd. 14. Advances in Protein Chemistry. Elsevier, 1959, S. 1–63.
- [13] A. Ben-Naim und J. Wilf. „A direct measurement of intramolecular hydrophobic interactions“. In: *Journal of the American Chemical Society* 70.2 (1979), S. 771.
- [14] Wilfried Blokzijl und Jan B. F. N. Engberts. „Hydrophobe Effekte - Ansichten und Tatsachen“. In: *Angewandte Chemie* 105.11 (1993), S. 1610–1648.
- [15] A. Geiger, A. Rahman und F. H. Stillinger. „Molecular dynamics study of the hydration of Lennard-Jones solutes“. In: *The Journal of Chemical Physics* 70.1 (1979), S. 263.
- [16] Dominic A. Zichi und Peter J. Rossky. „The equilibrium solvation structure for the solvent-separated hydrophobic bond“. In: *The Journal of Chemical Physics* 83.2 (1985), S. 797–808.
- [17] David E. Smith, Ling Zhang und A. D. J. Haymet. „Entropy of association of methane in water: a new molecular dynamics computer simulation“. In: *Journal of the American Chemical Society* 114.14 (1992), S. 5875–5876.
- [18] David A. Pearlman. „Determining the contributions of constraints in free energy calculations: Development, characterization, and recommendations“. In: *The Journal of Chemical Physics* 98.11 (1993), S. 8946–8957.
- [19] David E. Smith und A. D. J. Haymet. „Free energy, entropy, and internal energy of hydrophobic interactions: Computer simulations“. In: *The Journal of Chemical Physics* 98.8 (1993), S. 6445–6454.
- [20] Daniel van Belle und Shoshana J. Wodak. „Molecular dynamics study of methane hydration and methane association in a polarizable water phase“. In: *Journal of the American Chemical Society* 115.2 (1993), S. 647–652.
- [21] Liem X. Dang. „Potential of mean force for the methane-methane pair in water“. In: *The Journal of Chemical Physics* 100.12 (1994), S. 9032–9034.
- [22] Jan Forsman und Bo Jönsson. „Monte Carlo simulations of hydrophobic interactions: A test particle approach“. In: *The Journal of Chemical Physics* 101.6 (1994), S. 5116–5125.

- [23] G. Hummer u. a. „An information theory model of hydrophobic interactions“. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 93.17 (1996), S. 8951–8955.
- [24] Susanna Lüdemann u. a. „The influence of temperature on pairwise hydrophobic interactions of methane-like particles: A molecular dynamics study of free energy“. In: *The Journal of Chemical Physics* 104.1 (1996), S. 286–295.
- [25] Neal T. Skipper u. a. „Computer simulation studies of the hydration and aggregation of simple hydrophobic molecules“. In: *Faraday Discussions* 103 (1996), S. 141.
- [26] Susanna Lüdemann u. a. „The Temperature-Dependence of Hydrophobic Association in Water. Pair versus Bulk Hydrophobic Interactions“. In: *Journal of the American Chemical Society* 119.18 (1997), S. 4206–4213.
- [27] Steven W. Rick und B. J. Berne. „Free Energy of the Hydrophobic Interaction from Molecular Dynamics Simulations: The Effects of Solute and Solvent Polarizability“. In: *The journal of physical chemistry. B* 101.49 (1997), S. 10488–10493.
- [28] William S. Young und Charles L. Brooks III. „A reexamination of the hydrophobic effect: Exploring the role of the solvent model in computing the methane-methane potential of mean force“. In: *Journal of the American Chemical Society* 106.22 (1997), S. 9265–9269.
- [29] Steven W. Rick. „Free Energy, Entropy and Heat Capacity of the Hydrophobic Interaction as a Function of Pressure“. In: *The journal of physical chemistry. B* 104.29 (2000), S. 6884–6888.
- [30] Seishi Shimizu und Hue Sun Chan. „Temperature dependence of hydrophobic interactions: A mean force perspective, effects of water density, and nonadditivity of thermodynamic signatures“. In: *The Journal of Chemical Physics* 113.11 (2000), S. 4683–4700.
- [31] Seishi Shimizu und Hue Sun Chan. „Configuration-Dependent Heat Capacity of Pairwise Hydrophobic Interactions“. In: *Journal of the American Chemical Society* 123.9 (2001), S. 2083–2084.
- [32] Tuhin Ghosh, Angel E. García und Shekhar Garde. „Molecular Dynamics Simulations of Pressure Effects on Hydrophobic Interactions“. In: *Journal of the American Chemical Society* 123.44 (2001), S. 10997–11003.

-
- [33] Tuhin Ghosh, Angel E. García und Shekhar Garde. „Enthalpy and entropy contributions to the pressure dependence of hydrophobic interactions“. In: *The Journal of Chemical Physics* 116.6 (2002), S. 2480–2486.
- [34] Dietmar Paschek. „Temperature dependence of the hydrophobic hydration and interaction of simple solutes: an examination of five popular water models“. In: *The Journal of Chemical Physics* 120.14 (2004), S. 6674–6690.
- [35] D. Asthagiri, Safir Merchant und Lawrence R. Pratt. „Role of attractive methane-water interactions in the potential of mean force between methane molecules in water“. In: *The Journal of chemical physics* 128.24 (2008), S. 244512.
- [36] Henry S. Frank und Marjorie W. Evans. „Free Volume and Entropy in Condensed Systems III. Entropy in Binary Liquid Mixtures; Partial Molal Entropy in Dilute Solutions; Structure and Thermodynamics in Aqueous Electrolytes“. In: *The Journal of Chemical Physics* 13.11 (1945), S. 507–532.
- [37] D. N. Glew. „AQUEOUS SOLUBILITY AND THE GAS-HYDRATES. THE METHANE-WATER SYSTEM 1“. In: *The Journal of Physical Chemistry* 66.4 (1962), S. 605–609.
- [38] Peter L. Privalov und Stanley J. Gill. „Stability of Protein Structure and Hydrophobic Interaction“. In: *Advances in Protein Chemistry*. Bd. 39. Advances in Protein Chemistry. Elsevier, 1988, S. 191–234.
- [39] K. Murphy, P. Privalov und S. Gill. „Common features of protein unfolding and dissolution of hydrophobic compounds“. In: *Science* 247.4942 (1990), S. 559–561.
- [40] Kim A. Sharp. „The hydrophobic effect“. In: *Current Opinion in Structural Biology* 1.2 (1991), S. 171–174.
- [41] Norbert Muller. „Hydrophobicity and stability for a family of model proteins“. In: *Biopolymers* 33.8 (1993), S. 1185–1193.
- [42] D. M. Huang und D. Chandler. „Temperature and length scale dependence of hydrophobic effects and their possible implications for protein folding“. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 97.15 (2000), S. 8324–8327.
- [43] A. Ben-Naim. „Solvent effects on protein association and protein folding“. In: *Biopolymers* 29.3 (1990), S. 567–596.

- [44] T. Appenzeller. „Fire and ice under the deep-sea floor“. In: *Science* 252.5014 (1991), S. 1790–1792.
- [45] Ian Lerche und Elchin Bagirov. „World Estimates of Hydrate Resources, Basic Properties of Hydrates, and Azerbaijan Hydrates“. In: *Energy Exploration & Exploitation* 22.1 (2004), S. 3–56.
- [46] Neil A. Campbell und Jane B. Reece, Hrsg. *Biologie*. 6., aktualisierte Aufl. [2. dt. Ausg. der amerikan.] BC Biologie. München: Pearson Studium, 2006.
- [47] Paul H. Yancey und George N. Somero. „Counteraction of urea destabilization of protein structure by methylamine osmoregulatory compounds of elasmobranch fishes“. In: *Biochemical Journal* 183.2 (1979), S. 317–323.
- [48] Maurice B. Burg. „Coordinate regulation of organic osmolytes in renal cells“. In: *Kidney International* 49.6 (1996), S. 1684–1685.
- [49] Maurice B. Burg und Eugenia M. Peters. „Urea and methylamines have similar effects on aldose reductase activity“. In: *American Journal of Physiology-Renal Physiology* 273.6 (1997), F1048–F1053.
- [50] Paul H. Yancey und George N. Somero. „Methylamine osmoregulatory solutes of elasmobranch fishes counteract urea inhibition of enzymes“. In: *Journal of Experimental Zoology* 212.2 (1980), S. 205–213.
- [51] P. Yancey u. a. „Living with water stress: evolution of osmolyte systems“. In: *Science* 217.4566 (1982), S. 1214–1222.
- [52] Paul H. Yancey und Joseph F. Siebenaller. „Trimethylamine oxide stabilizes teleost and mammalian lactate dehydrogenases against inactivation by hydrostatic pressure and trypsinolysis“. In: *Journal of Experimental Biology* 202 (1999), S. 3597–3603.
- [53] Uffe Anthoni u. a. „Modeling chemoadaptive behavior: X-ray structure of the trimethylamine oxide-urea (1?4) complex“. In: *Structural Chemistry* 3.2 (1992), S. 121–128.
- [54] Tiao-Yin Lin und Serge N. Timasheff. „Why do some organisms use a urea-methylamine mixture as osmolyte? Thermodynamic compensation of urea and trimethylamine N-oxide interactions with protein“. In: *Biochemistry* 33.42 (1994), S. 12695–12701.

-
- [55] A. Wang und D. W. Bolen. „A naturally occurring protective system in urea-rich cells: mechanism of osmolyte protection of proteins against urea denaturation“. In: *Biochemistry* 36.30 (1997), S. 9101–9108.
- [56] Ilia V. Baskakov und D. W. Bolen. „Monitoring the Sizes of Denatured Ensembles of Staphylococcal Nuclease Proteins: Implications Regarding m Values, Intermediates, and Thermodynamics \dagger “. In: *Biochemistry* 37.51 (1998), S. 18010–18017.
- [57] Ilia V. Baskakov u. a. „Trimethylamine N -Oxide-induced Cooperative Folding of an Intrinsically Unfolded Transcription-activating Fragment of Human Glucocorticoid Receptor“. In: *Journal of Biological Chemistry* 274.16 (1999), S. 10693–10696.
- [58] H. R. Palmer u. a. „P-31 and H-1 NMR studies of the effect of the counteracting osmolyte trimethylamine-N-oxide on interactions of urea with ribonuclease A“. In: *JOURNAL OF BIOLOGICAL CHEMISTRY* 275.36 (2000), S. 27708–27711.
- [59] Kim A. Sharp u. a. „Water structure changes induced by hydrophobic and polar solutes revealed by simulations and infrared spectroscopy“. In: *The Journal of chemical physics* 114.4 (2001), S. 1791–1796.
- [60] Qin Zou u. a. „The Molecular Mechanism of Stabilization of Proteins by TMAO and Its Ability to Counteract the Effects of Urea“. In: *Journal of the American Chemical Society* 124.7 (2002), S. 1192–1202.
- [61] Prometheus GmbH. *Top500 The List*. 2018. URL: `\url{www.top500.org/lists/top500}`.
- [62] Nicholas Metropolis u. a. „Equation of State Calculations by Fast Computing Machines“. In: *The Journal of Chemical Physics* 21.6 (1953), S. 1087–1092.
- [63] B. J. Alder, S. P. Frankel und V. A. Lewinson. „Radial Distribution Function Calculated by the Monte-Carlo Method for a Hard Sphere Fluid“. In: *The Journal of Chemical Physics* 23.3 (1955), S. 417–419.
- [64] B. J. Alder und T. E. Wainwright. „Phase Transition for a Hard Sphere System“. In: *The Journal of Chemical Physics* 27.5 (1957), S. 1208–1209.
- [65] B. J. Alder und T. E. Wainwright. „Studies in Molecular Dynamics. I. General Method“. In: *The Journal of Chemical Physics* 31.2 (1959), S. 459–466.

- [66] A. Rahman. „Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon“. In: *Physical Review* 136.2A (1964), A405–A411.
- [67] J. Andrew McCammon, Bruce R. Gelin und Martin Karplus. „Dynamics of folded proteins“. In: *Nature* 267.5612 (1977), S. 585–590.
- [68] James M. Haile. *Molecular dynamics simulation: Elementary methods*. Wiley professional paperback series. New York: Wiley, 1997.
- [69] Richard J. Sadus. *Molecular simulation of fluids: Theory, algorithms and object-orientation*. 2. impr. hardbound. Amsterdam: Elsevier, 2002.
- [70] Daan Frenkel und Berend Smit. *Understanding molecular simulation: From algorithms to applications*. 2. ed., [Nachdr.] Bd. 1. Computational science series. San Diego, Calif.: Acad. Press, 20]09.
- [71] Loup Verlet. „Computer Experiments on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules“. In: *Physical Review* 159.1 (1967), S. 98–103.
- [72] R.W Hockney, S.P Goel und J.W Eastwood. „Quiet high-resolution computer models of a plasma“. In: *Journal of Computational Physics* 14.2 (1974), S. 148–158.
- [73] William C. Swope u. a. „A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters“. In: *The Journal of Chemical Physics* 76.1 (1982), S. 637–649.
- [74] Herman J. C. Berendsen und W. F. van Gunsteren. „Practical Algorithms for Dynamic Simulations“. In: *Molecular-Dynamics Simulations of Statistical-Mechanical Systems* (1986), S. 43–65.
- [75] John F. Ouyang und Ryan P. A. Bettens. „Modelling Water: A Lifetime Enigma“. In: *Chimia* 69.3 (2015), S. 104–111.
- [76] H. J. C. Berendsen u. a. „Interaction Models for Water in Relation to Protein Hydration“. In: *Intermolecular Forces*. Hrsg. von Bernard Pullman. Bd. 14. The Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry. Dordrecht: Springer Netherlands, 1981, S. 331–342.
- [77] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera und T. P. Straatsma. „The missing term in effective pair potentials“. In: *The Journal of Physical Chemistry* 91.24 (1987), S. 6269–6271.

-
- [78] William L. Jorgensen u. a. „Comparison of simple potential functions for simulating liquid water“. In: *The Journal of Chemical Physics* 79.2 (1983), S. 926.
- [79] Hans W. Horn u. a. „Development of an improved four-site water model for biomolecular simulations: TIP4P-Ew“. In: *The Journal of chemical physics* 120.20 (2004), S. 9665–9678.
- [80] J. L. F. Abascal u. a. „A potential model for the study of ices and amorphous water: TIP4P/Ice“. In: *The Journal of Chemical Physics* 122.23 (2005), S. 234511.
- [81] J. L. F. Abascal und C. Vega. „A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005“. In: *The Journal of chemical physics* 123.23 (2005), S. 234505.
- [82] Raúl Fuentes-Azcatl und José Alejandro. „Non-polarizable force field of water based on the dielectric constant: TIP4P/ ϵ “. In: *The journal of physical chemistry. B* 118.5 (2014), S. 1263–1272.
- [83] Michael W. Mahoney und William L. Jorgensen. „A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential functions“. In: *The Journal of Chemical Physics* 112.20 (2000), S. 8910.
- [84] William L. Jorgensen. „Optimized intermolecular potential functions for liquid alcohols“. In: *The Journal of Physical Chemistry* 90.7 (1986), S. 1276–1284.
- [85] William L. Jorgensen, David S. Maxwell und Julian Tirado-Rives. „Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids“. In: *Journal of the American Chemical Society* 118.45 (1996), S. 11225–11236.
- [86] William L. Jorgensen und Nora A. McDonald. „Development of an all-atom force field for heterocycles. Properties of liquid pyridine and diazenes“. In: *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 424.1-2 (1998), S. 145–155.
- [87] Nora A. McDonald und William L. Jorgensen. „Development of an All-Atom Force Field for Heterocycles. Properties of Liquid Pyrrole, Furan, Diazoles, and Oxazoles“. In: *The journal of physical chemistry. B* 102.41 (1998), S. 8049–8059.

- [88] Robert C. Rizzo und William L. Jorgensen. „OPLS All-Atom Model for Amines: Resolution of the Amine Hydration Problem“. In: *Journal of the American Chemical Society* 121.20 (1999), S. 4827–4836.
- [89] George A. Kaminski u. a. „Evaluation and Reparametrization of the OPLS-AA Force Field for Proteins via Comparison with Accurate Quantum Chemical Calculations on Peptides †“. In: *The journal of physical chemistry. B* 105.28 (2001), S. 6474–6487.
- [90] Giovanni Bussi, Davide Donadio und Michele Parrinello. „Canonical sampling through velocity rescaling“. In: *The Journal of chemical physics* 126.1 (2007), S. 014101.
- [91] Hans C. Andersen. „Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature“. In: *The Journal of Chemical Physics* 72.4 (1980), S. 2384–2393.
- [92] H. J. C. Berendsen u. a. „Molecular dynamics with coupling to an external bath“. In: *The Journal of chemical physics* 81.8 (1984), S. 3684–3690.
- [93] Berk Hess u. a. „GROMACS 4: Algorithms for Highly Efficient, Load-Balanced, and Scalable Molecular Simulation“. In: *Journal of Chemical Theory and Computation* 4.3 (2008), S. 435–447.
- [94] Shuichi Nosé. „A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods“. In: *The Journal of Chemical Physics* 81.1 (1984), S. 511.
- [95] William G. Hoover. „Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions“. In: *Physical Review A* 31.3 (1985), S. 1695–1967.
- [96] Glenn J. Martyna, Michael L. Klein und Mark Tuckerman. „Nosé–Hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics“. In: *The Journal of chemical physics* 97.4 (1992), S. 2635–2643.
- [97] M. Parrinello und A. Rahman. „Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method“. In: *Journal of Applied Physics* 52.12 (1981), S. 7182.
- [98] Gerd Wedler und Hans-Joachim Freund. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. Sechste, vollständig überarbeitete und aktualisierte Auflage. Weinheim: Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2012.

-
- [99] Ilja N. Bronstein u. a. *Taschenbuch der Mathematik*. 10., überarbeitete Auflage. Edition Harri Deutsch. Haan-Gruiten: Verlag Europa-Lehrmittel - Nourney Vollmer GmbH & Co. KG, 2016.
- [100] J. van't Hoff. „XII. The function of osmotic pressure in the analogy between solutions and gases“. In: *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 26.159 (1888), S. 81–105.
- [101] Peter Atkins. *Kurzlehrbuch Physikalische Chemie*. vierte, vollständig überarbeitete Auflage. Weinheim: Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2008.
- [102] John G. Kirkwood und Frank P. Buff. „The Statistical Mechanical Theory of Solutions. I“. In: *The Journal of Chemical Physics* 19.6 (1951), S. 774.
- [103] Arie Ben-Naim. *Molecular theory of solutions*. Oxford: Oxford University Press, 2011. URL: `\url{http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&db=nlabk&AN=208606}`.
- [104] Josiah Willard Gibbs. *Elementary Principles in Statistical Mechanics*. Cambridge: Cambridge University Press, 2010.
- [105] John G. Kirkwood. „Statistical Mechanics of Fluid Mixtures“. In: *The Journal of Chemical Physics* 3.5 (1935), S. 300–313.
- [106] W. H. Stockmayer. „Light Scattering in Multi-Component Systems“. In: *The Journal of Chemical Physics* 18.1 (1950), S. 58–61.
- [107] William G. McMillan und Joseph E. Mayer. „The Statistical Thermodynamics of Multicomponent Systems“. In: *The Journal of Chemical Physics* 13.7 (1945), S. 276–305.
- [108] Dietmar Paschek und Alfons Geiger. *Moscito: Simulation software for molecular dynamics simulation*. 2012. URL: `\url{139.30.122.11/MOSCITO/}`.
- [109] David van der Spoel u. a. „GROMACS: fast, flexible, and free“. In: *Journal of computational chemistry* 26.16 (2005), S. 1701–1718.
- [110] E. Lindahl, B. Hess und D. van der Spoel. „GROMACS 3.0: a package for molecular simulation and trajectory analysis“. In: *Journal of Molecular Modeling* 7.8 (2001), S. 306–317.
- [111] H.J.C. Berendsen, D. van der Spoel und R. van Drunen. „GROMACS: A message-passing parallel molecular dynamics implementation“. In: *Computer Physics Communications* 91.1-3 (1995), S. 43–56.

- [112] Carsten Kutzner u. a. „Best bang for your buck: GPU nodes for GROMACS biomolecular simulations“. In: *Journal of computational chemistry* 36.26 (2015), S. 1990–2008.
- [113] H. Docherty u. a. „A potential model for methane in water describing correctly the solubility of the gas and the properties of the methane hydrate“. In: *The Journal of Chemical Physics* 125.7 (2006), S. 074510.
- [114] B. Guillot und Y. Guissani. „A computer simulation study of the temperature dependence of the hydrophobic hydration“. In: *The Journal of Chemical Physics* 99.10 (1993), S. 8075–8094.
- [115] Robert Giessmann. „Molekulardynamische Simulation von Quecksilber in wässriger NaCl-Lösung“. Bachelorarbeit. Rostock: Universität Rostock, 2013.
- [116] Joseph O. Hirschfelder, Charles F. Curtiss und R. Byron Bird. *Molecular Theory of Gases and Liquids*. 1. Aufl. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1954.
- [117] Samantha Weerasinghe und Paul E. Smith. „A Kirkwood–Buff Derived Force Field for Mixtures of Urea and Water“. In: *The journal of physical chemistry. B* 107.16 (2003), S. 3891–3898.
- [118] Kristine M. Kast u. a. „Binary Phases of Aliphatic N -Oxides and Water: Force Field Development and Molecular Dynamics Simulation“. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 107.27 (2003), S. 5342–5351.
- [119] Deepak R. Canchi u. a. „Molecular mechanism for the preferential exclusion of TMAO from protein surfaces“. In: *The journal of physical chemistry. B* 116.40 (2012), S. 12095–12104.
- [120] R. Evans u. a. „Asymptotic decay of correlations in liquids and their mixtures“. In: *The Journal of Chemical Physics* 100.1 (1994), S. 591.
- [121] Rasmus Wedberg, Günther H. Peters und Jens Abildskov. „Total correlation function integrals and isothermal compressibilities from molecular simulations“. In: *Fluid Phase Equilibria* 273.1-2 (2008), S. 1–10.
- [122] J. L. Lebowitz und J. K. Percus. „Long-Range Correlations in a Closed System with Applications to Nonuniform Fluids“. In: *Physical Review* 122.6 (1961), S. 1675–1691.

-
- [123] Aurlien Perera und Franjo Sokolić. „Modeling nonionic aqueous solutions: the acetone-water mixture“. In: *The Journal of Chemical Physics* 121.22 (2004), S. 11272–11282.
- [124] Aurélien Perera u. a. „A comparative Molecular Dynamics study of water–methanol and acetone–methanol mixtures“. In: *Journal of Molecular Liquids* 159.1 (2011), S. 52–59.
- [125] Richard P. Kennan und Gerald L. Pollack. „Pressure dependence of the solubility of nitrogen, argon, krypton, and xenon in water“. In: *The Journal of Chemical Physics* 93.4 (1990), S. 2724.
- [126] K. Koga. „Osmotic second virial coefficient of methane in water“. In: *The journal of physical chemistry. B* 117.41 (2013), S. 12619–12624.
- [127] Kyoko Watanabe und Hans C. Andersen. „Molecular dynamics study of the hydrophobic interaction in an aqueous solution of krypton“. In: *The Journal of Physical Chemistry* 90.5 (1986), S. 795–802.
- [128] Air Liquide. *Sicherheitsdatenblatt - Methan*.
- [129] George Némethy und Harold A. Scheraga. „Structure of Water and Hydrophobic Bonding in Proteins. II. Model for the Thermodynamic Properties of Aqueous Solutions of Hydrocarbons“. In: *The Journal of Chemical Physics* 36.12 (1962), S. 3401–3417.
- [130] C. Vega u. a. „What ice can teach us about water interactions: a critical comparison of the performance of different water models“. In: *Faraday Discussions* 141 (2009), S. 251–276.
- [131] Carlos Vega und Jose L. F. Abascal. „Simulating water with rigid non-polarizable models: a general perspective“. In: *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 13.44 (2011), S. 19663–19688.
- [132] Raúl Fuentes-Azcatl und Marcia C. Barbosa. „Thermodynamic and dynamic anomalous behavior in the TIP4P- ϵ water model“. In: *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 444 (2016), S. 86–94.
- [133] Lars J. Norrby. „Why is mercury liquid? Or, why do relativistic effects not get into chemistry textbooks?“ In: *Journal of Chemical Education* 68.2 (1991), S. 110.
- [134] Masao Atoji. „Atomic Polarizability“. In: *The Journal of Chemical Physics* 25.1 (1956), S. 174.

- [135] J. P. Desclaux, L. Laaksonen und P. Pyykko. „Finite-difference Dirac-Fock calculations of electric dipole polarisabilities for (ns) 1 and (ns) 2 atoms“. In: *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics* 14.3 (1981), S. 419–425.
- [136] Enrico Matteoli und Luciano Lepori. „Solute–solute interactions in water. II. An analysis through the Kirkwood–Buff integrals for 14 organic solutes“. In: *The Journal of Chemical Physics* 80.6 (1984), S. 2856–2863.
- [137] John J. Kozak, William S. Knight und Walter Kauzmann. „Solute–Solute Interactions in Aqueous Solutions“. In: *Journal of Biological Chemistry* 48.2 (1968), S. 675–690.
- [138] Byron Y. Okamoto, Robert H. Wood und Peter T. Thompson. „Freezing points of aqueous alcohols. Free energy of interaction of the CHOH, CH₂, CONH and C=C functional groups in dilute aqueous solutions“. In: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 74.0 (1978), S. 1990.
- [139] M. C. A. Donkersloot. „The structure of binary liquids. The Kirkwood-Buff theory of liquid mixtures, illustrated on the basis of the systems water/methanol, water/ethanol, and cyclohexane/2,3-dimethylbutane, as a link between thermodynamic data and x-ray and neutron scattering results“. In: *Journal of Solution Chemistry* 8.4 (1979), S. 293–307.
- [140] Pritam Ganguly und Nico F. A. van der Vegt. „Convergence of Sampling Kirkwood-Buff Integrals of Aqueous Solutions with Molecular Dynamics Simulations“. In: *Journal of Chemical Theory and Computation* 9.3 (2013), S. 1347–1355.
- [141] Pritam Ganguly u. a. „Mutual Exclusion of Urea and Trimethylamine N-Oxide from Amino Acids in Mixed Solvent Environment“. In: *The journal of physical chemistry letters* 6.4 (2015), S. 581–585.
- [142] Shuntaro Chiba, Tadaomi Furuta und Seishi Shimizu. „Kirkwood-Buff Integrals for Aqueous Urea Solutions Based upon the Quantum Chemical Electrostatic Potential and Interaction Energies“. In: *The journal of physical chemistry. B* 120.31 (2016), S. 7714–7723.
- [143] Isseki Yu, Kyoko Nakada und Masataka Nagaoka. „Spatio-temporal characteristics of the transfer free energy of apomyoglobin into the molecular crowding condition with trimethylamine N-oxide: a study with three types of

the Kirkwood-Buff integral“. In: *The journal of physical chemistry. B* 116.13 (2012), S. 4080–4088.

- [144] Arianna Fornili u. a. „Molecular dynamics simulation of aqueous solutions of trimethylamine-N-oxide and tert-butyl alcohol“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 5.21 (2003), S. 4905.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die auf unterschiedlichste Art und Weise zu dieser Arbeit beigetragen haben.

Besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Ralf Ludwig für die Möglichkeit, diese interessante Fragestellung zu bearbeiten und für die Betreuung der Arbeit. Ebenso danke ich Dr. Dietmar Paschek für viele Gespräche und Hilfe bei den verschiedensten Fragen.

Ich bedanke mich auch bei dem Clusterteam des ITMZ für die Bereitstellung und Administration der Rechenressourcen und die stets schnelle Behebung von Problemen und bei Andreas Appelhagen für die lokale Rechneradministration und Hilfe bei programmiertechnischen Defiziten.

Meinen Bürokollegen Benjamin, Jan, Majid, Sille und Wigbert danke ich für die gute Zusammenarbeit und den regen Austausch, sowohl in fachlicher Hinsicht als auch darüber hinaus. Der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Ludwig und ihren Mitgliedern danke ich für eine angenehme Arbeitsatmosphäre und den produktiven Austausch.

Ein besondere Dank gilt meiner Frau Janina, die mich getragen und mir immer wieder den Rücken frei gehalten hat. Zum Abschluss danke ich meine Familie, meinen Freunden und allen, die mich direkt oder indirekt bei der Erstellung dieser Arbeit unterstützt haben.